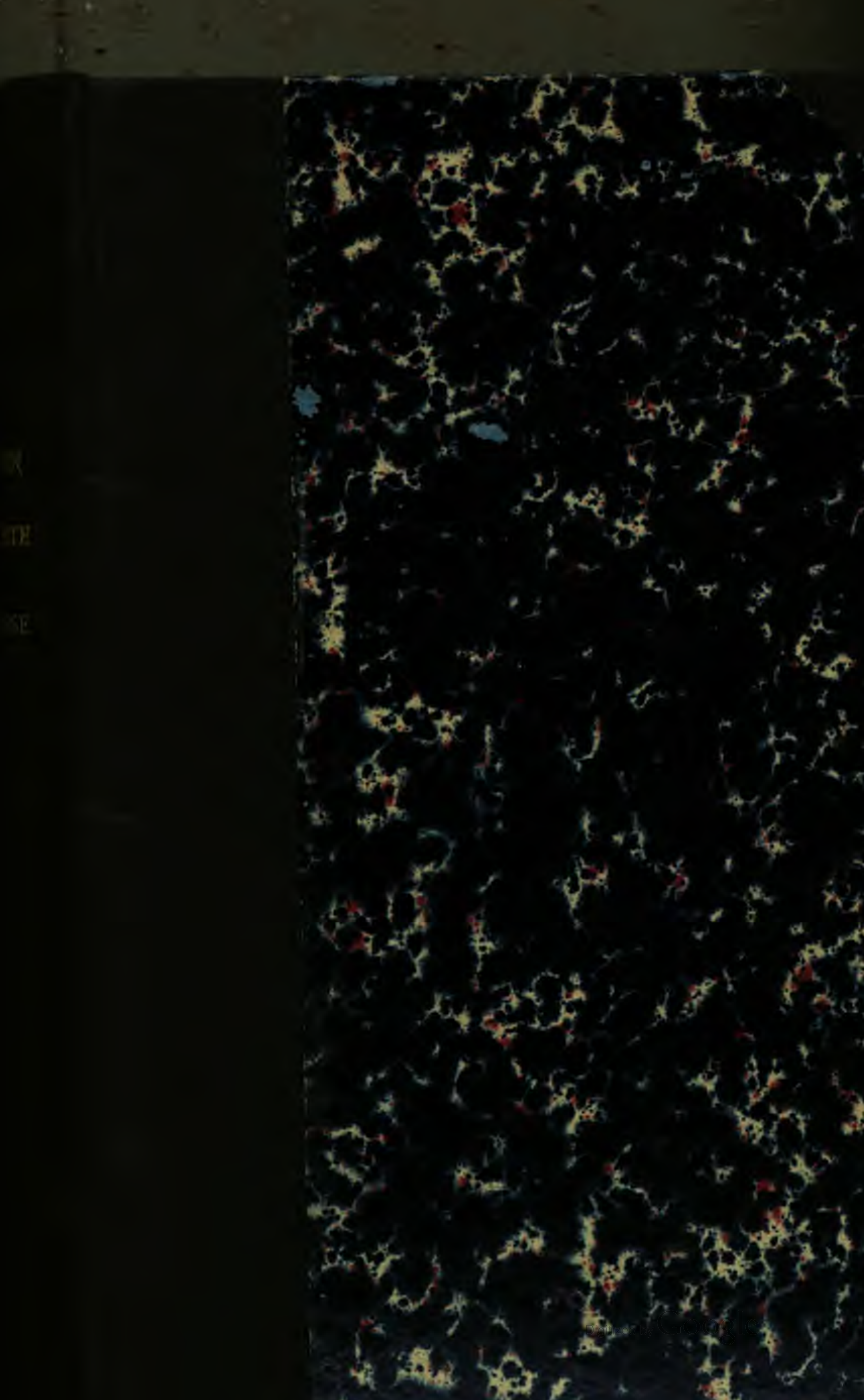



SIGILLVM ACADEMIAE HARVARDIANAE IN NOV ANG
CHRISTO ET ECCLESIAE
VE RI TAS

# SITZUNGSBERICHTE

DER

# KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

---

## MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE.

---

### HUNDERTVIERZEHNTER BAND.

WIEN, 1905.
AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN KOMMISSION BEI ALFRED HÖLDER,
K. U. K. HOF- UND UNIVERSITÄTSBUCHHÄNDLER,
BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

# SITZUNGSBERICHTE

DER

# MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN KLASSE

DER KAISERLICHEN

## AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

---

CXIV. BAND. ABTEILUNG IIb.

JAHRGANG 1905. — HEFT I BIS X.

(MIT 58 TEXTFIGUREN.)

WIEN, 1905.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN KOMMISSION BEI ALFRED HÖLDER,

K. U. K. HOF- UND UNIVERSITÄTSBUCHHÄNDLER,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

# INHALT.

Seite

**Adensamer A.** und **Hoernes Ph.**, Über die Hydrolyse des Eiereiweißes . 751

**Andreasch R.** und **Zipser A.**, Über substituierte Rhodaninsäuren und ihre Aldehydkondensationsprodukte. (III. Mitteilung.) (Mit 1 Textfigur) 725

**Artmann P.**, Über die Einführung von Jod in Tolylharnstoffe . . . . . 625

**Bamberger M.** und **Landsiedl A.**, Beiträge zur Chemie der Sklerodermeen 643

**Blau E.**, Studien über Methyl-*p*-Oxydesoxybenzoine . . . . . . . . . 683

**Böck F.**, Über das Anthragallolamid . . . . . . . . . . . . . . . 171

**Brückner K.**, Über die Reduktion von Sulfaten. (Mit 1 Textfigur) . . . 243

— Das System Schwefel, schwefelsaure Salze . . . . . . . . . . . 1157

**Donau J.**, Über eine neue Methode zur Bestimmung von Metallen (besonders Gold und Palladium) durch Leitfähigkeitsmessungen. (Mit 2 Textfiguren) . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 1169

— Notiz über die kolloidale Natur der schwarzen, mittels Kohlenoxyd erhaltenen Palladiumlösung . . . . . . . . . . . . . . 1181

**Duregger W.**, Ein Oxydationsprodukt der Homooxysalicylsäure . . . 395

**Ehrenfreund B.**, Über die Kondensation von Isopropylacetaldehyd mit Acetaldehyd . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 535

**Emich F.**, Über die Zerstäubung des Iridiums im Kohlendioxyd und über die Dissoziation des letzteren (III. Mitteilung über die Bestimmung von Gasdichten bei hohen Temperaturen) . . . . . . . . . . . 545

**Finzi F.**, Studien über Dioxydesoxybenzoine . . . . . . . . . . . . 653

**Flaschner O.**, Über die Einwirkung von Benzylchlorid, *o*- und *p*- Nitrobenzylchlorid auf Phenylhydrazin und *p*- Bromphenylhydrazin . . 603

**Gelmo P.** und **Suida W.**, Studien über die Vorgänge beim Färben animalischer Textilfasern . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 427

**Goldberger F.** und **Tandler R.**, Über die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf das aus Äthylpropylketon dargestellte Pinakon 1009

**Goldschmiedt G.**, Zur Kenntnis der Ellagsäure . . . . . . . . . . . 673

**Haerdtl H.**, Über die Einwirkung von Cyanessigsäure auf Crotonaldehyd . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 927

**Hemmelmayr F., v.**, Über die Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Harnstoff und Thioharnstoff . . . . . . . . . . . . . . . . . 335

**Hermann R.**, Über Nitrophenylbiguanide . . . . . . . . . . . . . . 555

**Herzig J.** und **Wenzel F.**, Über Tetramethylphloroglucinaldehyd . . . 895

**Hopfgartner K.**, Urprüfung der maßanalytischen Chamäleonlösung mittels Silber . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 99

Seite

**Jolles Ad.**, Über ein neues Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Pentosen . . . 1191

**Juch V.**, Verhalten der Oxysalicylsäure zu Oxydationsmitteln . . . 411

**Klimont I.**, Über die Zusammensetzung fester Pflanzenfette . . . 161

**Klüger A.**, Über den Äthoxylacetaldehyd und ein Kondensationsprodukt desselben mit Formaldehyd . . . 451

**Kohn M.**, Über Derivate des Diacetonalkamins. (IV. Mitteilung) . . . 471

— Beitrag zur Kenntnis des Oxy-β-Isohexylamins . . . 483

**Konschegg A.**, Über eine neue Methylenindolinbase . . . 463

**Kremann R.**, Über katalytische Esterumsetzung. I. Ein Beitrag zur Theorie der Verseifung. (Mit 3 Textfiguren) . . . 353

— Über binäre Lösungsgleichgewichte zwischen Phenolen und Amiden. (I. Mitteilung.) (Mit 8 Textfiguren) . . . 1201

— und **Hofmann R., v.**, Über die Beständigkeitsgrenzen von Molekularverbindungen im festen Zustande und die Abweichungen bei denselben vom Kopp-Neumann'schen Gesetz. (Mit 1 Textfigur) . . . 1219

— und **Rodinis O.**, Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. (II. Mitteilung.) (Mit 18 Textfiguren) . . . 1235

**Kurrein H.**, Über die Einwirkung von Äthyloxalsäurechlorid auf Natriummalonsäureester . . . 3

**Lang H.**, Zur Kenntnis der *o*-Benzoylbenzoesäure . . . 503

**Lesch K.** und **Michel A.**, Über die Oxydation des Octoglykolisobutyrates 59

**Lichtenstern R.**, Über die Kondensation von synthetischem Isopropylacetaldehyd mit Formaldehyd . . . 127

**Mebus A.**, Über Methyläthyloxalessigester und einige Derivate desselben 113

**Meyer H.**, Über die Einwirkung von Diazomethan auf Aldehydsäuren und Aldehyde . . . 831

— Über reziproke sterische Beeinflussungen . . . 839

— Über die Einwirkung von Diazomethan auf Pyridone und Oxypyridincarbonsäuren . . . 847

— Über Säureamidbildung und Esterverseifung durch Ammoniak . . 1139

— und **Hönigschmid O.**, Über Caryophyllin . . . 9

**Munk J.**, Über die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf das aus Propionaldol durch Reduktion entstehende Glykol . . . 231

**Ofner R.**, Einwirkung von sekundären asymmetrischen Hydrazinen auf Zucker (II. Abhandlung) . . . 699

— Einwirkung von sekundären asymmetrischen Hydrazinen auf Zucker. (III. Abhandlung) . . . 1185

**Plangger A.**, Neue Indolinbasen . . . 405

**Ratz F.**, Über Nicotin und dessen optisches Drehungsvermögen. (I. Mitteilung) . . . 777

— Über Nitroacetamid . . . 1023

**Rothmund V.**, Über die Einwirkung des Acetons auf Alkalisulfite . . . 1083

Seite

**Russ F.**, Über die Einwirkung der stillen elektrischen Entladung auf Chlor. (Mit 5 Textfiguren) . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 195

**Samec M.**, Kondensation von Formisobutyraldol mit Dimethylanilin. (Mit 5 Textfiguren) . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 21

**Schimetschek L.**, Über die Kondensation von Diphenylaceton mit *p*-Nitrobenzaldehyd, *p*-Oxybenzaldehyd, *p*-Chlorbenzaldehyd und *o*-Nitrobenzaldehyd . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 1107

**Schwarz J.**, Darstellung von 4-Dinitroindigo . . . . . . . . . . . . 789

**Simon M.**, Über Selencyanpropionsäure . . . . . . . . . . . . . . . 491

**Skraup Zd. H.**, Berichtigung über die Diaminosäuren aus Caseïn und Gelatine . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 274

— Über den Gehalt des Caseïns an Glycocoll und Alanin . . . . . 879

— **Geinsperger E.**, **Knaffl E., v.**, **Menter F.** und **Sirk H.**, Über Stärke, Glykogen und Cellulose . . . . . . . . . . . . . . 951

— und **Heckel F.**, Über Gelatine. (II. Mitteilung) . . . . . . . . 887

— und **Zwerger R.**, Zur Kenntnis der Kyrine . . . . . . . . . . . 939

**Stern H.**, Über das Pinakon aus Äthylphenylketon . . . . . . . . . . 1097

**Stuchetz J.**, Über substituierte Rhodaninsäuren und deren Aldehydkondensationsprodukte (IV. Mitteilung) . . . . . . . . . . . 743

**Süss J. H.**, Leitfähigkeitsmessungen an organischen Säuren . . . . . 867

**Suida W.**, Über den Einfluß der aktiven Atomgruppen in den Textilfasern auf das Zustandekommen von Färbungen . . . . . . . . . . 43

**Turnau R.**, Über abnormale Salze von Betaïnen und Pyridincarbonsäuren . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 135

**Wegscheider R.**, Über Lösungs- und Verdünnungswärmen . . . . . 215

— Über die Konstitution der *o*-Aldehydsäuren in wässeriger Lösung . 765

— Über die stufenweise Dissoziation zweibasischer Säuren (II. Mitteilung) . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 769

— Über die Affinitätskonstanten der Aminosäuren . . . . . . . . 801

— Über die Dichten von Soda- und Ätznatronlösungen. (II. Mitteilung) . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 1121

— und **Bondi E.**, Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. XIII. Abhandlung: Über Estersäuren 4-substituierter Phtalsäuren. (Mit 2 Textfiguren) . . . 573

— und **Walter H.**, Über die Dichten von Soda- und Ätznatronlösungen . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 275

**Weisl S.**, Studien über *p*-Oxydesoxybenzoin . . . . . . . . . . . . 509

**Wertheimer F.**, Über die Konstitution des α- und β-Benzpinakolins . . 1071

**Wiechowski S.**, Kondensation von Naphtalaldehydsäure mit Methyl-*m*-tolylketon, Pinakolin und Acenaphtenon . . . . . . . . . . 319

**Wittmann J.**, Zur Kenntnis des Solanins. (Mit 2 Textfiguren) . . . . . 75

**Zellner J.**, Zur Chemie des Fliegenpilzes (*Amanita muscaria* L.). II. Mitteilung. (Mit 2 Textfiguren) . . . . . . . . . . . . . . . . 253

**Zimmermann S.**, Zur Kenntnis der Metallnitrosoverbindungen und des Stickoxyds. (Mit 8 Textfiguren) . . . . . . . . . . . . . . 813

---

132

# SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

# AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

**MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE.**

CXIV. BAND. I. HEFT.

**JAHRGANG 1905. — JÄNNER.**

ABTEILUNG II b.

**ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.**

(MIT 7 TEXTFIGUREN.)



WIEN, 1905.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN KOMMISSION BEI KARL GEROLD'S SOHN,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

# INHALT

**des 1. Heftes, Jänner 1905 des CXIV. Bandes, Abteilung II b der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Klasse.**


| | Seite |
|---|---|
| **Kurrein H.**, Über die Einwirkung von Äthyloxalsäurechlorid auf Natriummalonsäureester | 3 |
| **Meyer H.** und **Hönigschmid O.**, Über Caryophyllin | 9 |
| **Samec M.**, Kondensation von Formisobutyraldol mit Dimethylanilin. (Mit 5 Textfiguren) | 21 |
| **Šuida W.**, Über den Einfluß der aktiven Atomgruppen in den Textilfasern auf das Zustandekommen von Färbungen | 43 |
| **Lesch K.** und **Michel A.**, Über die Oxydation des Octoglykolisobutyrates | 59 |
| **Wittmann J.**, Zur Kenntnis des Solanins. (Mit 2 Textfiguren) | 75 |
| **Hopfgartner K.**, Urprüfung der maßanalytischen Chamäleonlösung mittels Silber | 99 |
| **Mebus A.**, Über Methyläthyloxalessigester und einige Derivate desselben | 113 |
| **Lichtenstern R.**, Über die Kondensation von synthetischem Isopropylacetaldehyd mit Formaldehyd | 127 |
| **Turnau R.**, Über abnormale Salze von Betaïnen und Pyridincarbonsäuren | 135 |
| **Klimont I.**, Über die Zusammensetzung fester Pflanzenfette | 161 |


**Preis des ganzen Heftes: 3 K 20 h = 3 Mk. 20 Pfg.**

# SITZUNGSBERICHTE

DER

# KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

---

## MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE.

---

CXIV. BAND. I. HEFT.

---

ABTEILUNG II b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

---

# Über die Einwirkung von Äthyloxalsäurechlorid auf Natriummalonsäureester

von

**Herbert Kurrein.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Adolf Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Jänner 1905.)

Auf Anregung des Herrn Hofrates Lieben unternahm ich es, die Einwirkung von Äthyloxalsäurechlorid auf Natriummalonsäureester zu untersuchen. In einer Abhandlung über Monochloride zweibasischer Säuren,[1] in welcher Henry nebst der Darstellungsweise des Äthyloxalsäurechlorids auch Synthesen mit Hilfe desselben behandelt, gibt er der Ansicht Ausdruck, daß sich durch eine Kondensation desselben mit Zinkmethyl eine »acetonartige Säure« ergeben müsse. Zu diesem Resultate suchte auch ich durch Kondensation mit dem Natriummalonsäureester zu gelangen. Die Theorie ließ dabei die Bildung eines Ketoäthantricarbonsäureesters voraussehen, die auch tatsächlich eintraf. Auch die Verseifung zur freien Säure sowie die Darstellung ihres Kalksalzes verliefen — von einigen experimentellen Schwierigkeiten abgesehen — im allgemeinen glatt. Die voraussichtliche Abspaltung von 1 oder 2 Molekülen $CO_2$ gelang jedoch nicht in der gewünschten Weise.

## Darstellung des Äthyloxalsäurechlorids.

Dieser Körper konnte nach den bisherigen Publikationen auf verschiedene Art hergestellt werden. Henry gibt in der oben zitierten Abhandlung eine Darstellungsweise aus

[1] Berichte der Deutschen chem. Ges., L. Henry, IV, 598.

trockenem ätheroxalsaurem Kalium und Phosphoroxychlorid in geringem Überschusse. Das Produkt der energischen Reaktion wird durch fraktionierte Destillation rektifiziert und der bei gewöhnlichem Drucke bei 140° siedende Anteil ist Äthyloxalsäurechlorid.

Anschütz[1] stellt denselben durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Oxalsäurediäthylester dar, indem er das Reaktionsprodukt bei 15 *mm* Druck destilliert. Dabei erhält er nach der Gleichung

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + PCl_5 = \begin{matrix} CCl_2OC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + POCl_3$$

Dichlorglycolsäurediäthyläther, der bei mehrstündigem Erhitzen unter Abspaltung von Chloräthyl das gewünschte Produkt lieferte. Ich stellte das Äthyloxalsäurechlorid nach einer von Peratoner und Strazzeri[2] veröffentlichten Methode dar, welche im allgemeinen die von Anschütz in etwas modifizierter Form ist. Man erwärmt in einem Kolben am Rückflußkühler 100 *g* Oxalsäureester mit 150 *g* Phosphorpentachlorid. Nachdem teilweise Lösung eingetreten ist, fährt man fort, mit freier Flamme zu erhitzen, jedoch langsam, so daß die Lösung nicht ins Sieden kommt. Diese verliert allmählich ihre gelbe Farbe, während Chlor entweicht. Wenn die Flüssigkeit zu sieden beginnt, entwickelt sich Äthylchlorid, welches von der Zersetzung herrührt. Man muß dies vermeiden, weil dann die Trennung der Produkte schwer und langwierig ist.[3] Nach sechs Stunden ist die Reaktion des Chlorierens zu Ende. Nach Vorschriften von Anschütz trennt man das Produkt durch Fraktionieren im Vakuum. Bei 20 bis 25 *mm* Druck geht das Phosphoroxychlorid bei 50°, der meiste Rest der Flüssigkeit bei 90 bis 95° über. Man erwärmt den Kolben am Salzwasserbade. Die über 90° übergehende Flüssigkeit wird im Paraffinbade auf 160 bis 170° drei Stunden lang erhitzt. Nach dieser Zeit ist

1 Berichte der Deutschen chem. Ges., Anschütz, XIX, 2159.
2 Gazetta chimica italiana, Peratoner und Strazzeri, *21*, 301.
3 Siehe Anschütz, ebenda.

das Entweichen des Chloräthyls beendet und man trennt den Ester durch fraktionierte Destillation (Siedepunkt 128 bis 132°) von unverändertem Oxalester. Die Ausbeute ist nicht groß. Aus 100 *g* Ester erhält man ungefähr 20 *g* Äthyloxalsäurechlorid, aber diese Methode ist wegen ihrer Einfachheit der bereits früher von Anschütz publizierten vorzuziehen.

## Darstellung des Natriummalonsäureesters.

Zu Malonsäureester, der sich in einem Kolben mit Rückflußkühler in benzolischer Lösung befand, wurde die berechnete Menge Natrium in kleinen Stückchen langsam hinzugefügt, wobei sich ein voluminöser Brei von Natriummalonsäureester abschied.

### Einwirkung.

Zu dem eben erwähnten Gemisch ließ ich langsam durch einen Tropftrichter Äthyloxalsäurechlorid in geringem Überschusse zutropfen. (Der Kolben war selbstverständlich wieder mit Rückflußkühler versehen.) Unter starker Erwärmung geht der Natriummalonester teilweise in Lösung. Die anfangs heftige Reaktion wird allmählich schwächer, schließlich erhitzt man, bis der gesamte Ester gelöst ist. Das Reaktionsgemisch wurde hierauf zwei Tage lang auf dem Wasserbade unter Rückflußkühler erhitzt, bis sich die gesamte Menge Kochsalz, welche von der Reaktion herrührt, fest abgeschieden hatte. Die Lösung wurde davon durch Filtration befreit, hierauf das Benzol abdestilliert und der Rest im Vakuum fraktioniert. Nach mehrmaligem Fraktionieren wurde die Hauptmenge als farblose Flüssigkeit bei 86° unter 12 *mm* Druck aufgefangen.

Die vorgenommene Analyse der Flüssigkeit ergab folgendes Resultat:

0·2251 *g* Substanz ergaben 0·4180 *g* $CO_2$ und 0·1272 *g* $H_2O$.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{11}H_{16}O_7$ |
|---|---|---|
| C ......... | 50·64 | 50·77 |
| H ......... | 6·27 | 6·15 |

Aus diesen Analysenzahlen, welche die stattgehabte Bildung des erwarteten Ketoäthantricarbonsäureesters bestätigen, sowie aus der gleichzeitigen Abspaltung von NaCl ergibt sich folgende Reaktionsgleichung für den eingetretenen Vorgang

$$H_5C_2OOC.COCl + NaHC.(CO_2C_2H_5)_2 = (CO_2C_2H_5)CO-$$
$$-CH(CO_2C_2H_5)_2 + NaCl = C_{11}H_{16}O_7 + NaCl.$$

**Verseifung des Esters.**

26 *g* des Esters wurden mit 23 *g* KOH, welche in 500 *g* Alkohol gelöst waren, zusammengebracht und die Lösung in einem Rundkolben mit Rückflußkühler längere Zeit gekocht. Dabei setzte sich ein weißer Niederschlag ab, der möglicherweise das Kaliumsalz der freien Tricarbonsäure, vielleicht aber auch ein Esterkaliumsalz dieser Säure repräsentierte. Um in diesem Falle einer nur partiellen Verseifung vorzubeugen, wurde von dem Niederschlage abfiltriert, derselbe im Wasser gelöst und von neuem mit 6 *g* Kaliumhydroxyd in wässeriger Lösung versetzt. Hierauf wurden beide Lösungen längere Zeit gekocht, der Alkohol der alkoholischen Lösung abdestilliert, der Rückstand mit der wässerigen Lösung vereint und mit der auf die Gesamtmenge Kali berechneten Menge Schwefelsäure versetzt. Die Flüssigkeit wurde hierauf fast bis zur Trockene eingedampft und der Rückstand in Alkohol extrahiert. Aus diesem kristallisierte der Körper sehr langsam und schlecht aus. Besondere Aufmerksamkeit ist hiebei eventuell anwesenden Spuren von Schwefelsäure zuzuwenden, da dieselben die ohnedies schwierige Kristallisation fast unmöglich machen. Eine Prüfung in dieser Richtung ist also unbedingt notwendig und es muß, falls diese positiv ausfällt, die anwesende Schwefelsäure durch einen Tropfen Barytwasser vorher niedergeschlagen werden. Sehr leicht kristallisiert dagegen der Körper aus Wasser im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure aus, jedoch nicht wasserfrei, sondern, wie die Elementaranalyse ergab, mit zwei Molekülen Kristallwasser, welche er bereits unterhalb seines Schmelzpunktes abgibt. Der Schmelzpunkt selbst liegt ungefähr bei 99°, war jedoch trotz mehrfacher Versuche mit analysenreiner Substanz nicht genau festzuhalten, da der Körper sich bereits beim Schmelzen zu spalten beginnt.

Die Substanz wurde mehrere Tage lang auf der Tonplatte im Vakuumexsikkator getrocknet, jedoch von dem Kristallwasser nicht befreit, um jede eventuell eintretende Spaltung zu vermeiden.

I. 0·1718 *g* Substanz ergaben 0·178 *g* $CO_2$ und 0·0567 *g* $H_2O$.
II. 0·1191 *g* Substanz ergaben 0·1238 *g* $CO_2$ und 0·00487 *g* $H_2O$.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_5H_8O_9 = C_5H_4O_7 + 2\,H_2O$ |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | |
| C | 28·17 | 28·2 | 28·3 |
| H | 3·66 | 4·09 | 3·8 |

Das Kalksalz wurde in der Weise hergestellt, daß die wässerige Lösung der Säure mit Calciumcarbonat im Überschuß versetzt und hierauf eine Zeit lang gekocht wurde. Die Lösung wurde heiß vom überschüssigen Carbonat abfiltriert und eingeengt. Aus der Lösung kristallisiert das Kalksalz schnell und rein ohne Kristallwasser aus, wenn man sie einige Tage im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure stehen läßt. Zur besseren Identifizierung der Säure wurde eine Kalkbestimmung gemacht.

Zu diesem Zwecke wurde die Substanz im Platintiegel bis zur Verkohlung der organischen Substanz erhitzt und hierauf bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0·2272 *g* Substanz gaben 0·0828 *g* CaO.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für COO ca[1] — CO — CH = (COO ca)$_2$ |
|---|---|---|
| Ca | 26·03 | 25·75 |

[1] ca = $^1/_2$Ca.

Beim Erhitzen auf 120 bis 130° spaltete die Säure Kohlendioxyd ab, welches auch qualitativ nachgewiesen wurde. Dabei resultierte eine kristallisierte Substanz, die nicht weiter untersucht werden konnte und ein Gemenge zu sein schien.

Diese Ergebnisse sowie die Zahlen der vorhergehenden Elementaranalyse und der Kalkbestimmung identifizieren den Körper als $C_5H_4O_7$. Infolge seiner Darstellungsweise kommt ihm die Struktur COOH—CO—CH=$(COOH)_2$ zu. Der Körper ist also Ketoäthantricarbonsäure.

Am Schlusse meiner Ausführungen angelangt, sei es mir noch gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrat Prof. Dr. Ad. Lieben, für die gütige Anregung zu dieser Arbeit sowie Herrn Prof Dr. C. Pomeranz für seinen stets hilfsbereiten Rat meinen besten Dank auszusprechen.

---

# Über Caryophyllin

von

**Hans Meyer** und **Otto Hönigschmid.**

**Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.**

**(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Jänner 1905.)**

Die nachfolgende Mitteilung berichtet über Versuche, welche wir gemeinsam begonnen haben; infolge der temporären Abwesenheit des Einen von uns aus Prag teilen wir bereits jetzt das bisher Gewonnene trotz seiner Unvollständigkeit mit, um uns das ungestörte Recht auf Weiterarbeit zu sichern.

In den geschlossenen Blütenknospen der molukkischen Gewürznelke (*Caryophyllus aromaticus* L.) und in geringerer Menge in der Nelke von Bourbon findet sich ein kristallisierbarer Pflanzenstoff, welcher von seinem Entdecker Lodibert[1] Caryophyllin benannt und auf Grund von Elementaranalysen, die zur empirischen Formel $C_{10}H_{16}O$ führten, als mit dem Kampfer isomer angesehen wurde.[2] Zu seiner Darstellung werden[3] die Nelken 14 Tage lang mit Alkohol in der Kälte stehen gelassen und die ausgeschiedenen Kristalle durch Natronlauge von einer harzigen Verunreinigung befreit. Man kann auch mit Äther extrahieren und das Caryophyllin durch Schütteln mit Wasser zur Abscheidung bringen. Man reinigt dann durch Ammoniak.[4]

---

[1] Journ. de Pharm., XI, 101.

[2] Dumas, Ann. Chim. Phys., LIII, 169. — Ettling, Traité de chim. organ., II, 171. — Muspratt, Journ. de Pharm., [3], X, 450. — Mylius sen., J. pr., *22*, 105.

[3] Gerhardt, Organische Chemie, IV, 299.

[4] Einen Teil des verarbeiteten Pflanzenstoffes hat uns bereits vor längerer Zeit die Firma Schimmel & Co. gütigst zur Verfügung gestellt.

Das Rohprodukt bildet ein schwach nach Eugenol riechendes, farbloses Kristallpulver von kreidiger Beschaffenheit.

Durch wiederholtes Umkristallisieren aus siedendem Alkohol, wobei immer neue, geringe Mengen einer amorphen Verunreinigung als schwerstlöslicher Anteil entfernt werden, erzielt man ziemlich lange, feine, seidenglänzende, strahlig gruppierte Nadeln, geruchlos, farblos und ohne Geschmack.

Die Substanz ist unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Äther und heißem Alkohol. Im geschlossenen Kapillarröhrchen erhitzt, schmilzt sie bei 295° und beginnt schon bei niedrigerer Temperatur zu sublimieren, im Vakuum unzersetzt. Beim Reiben wird sie, wie alle ihre untersuchten Derivate, stark elektrisch.

Zunächst wurde durch Elementaranalysen die von den älteren Autoren angegebene empirische Formel des Caryophyllins kontrolliert und bestätigt.

I. 0·2210 *g* gaben, ohne Gewichtsverlust bei 110° getrocknet, 0·6388 *g* Kohlensäure und 0·2088 *g* Wasser.

II. 0·2569 *g* gaben 0·7391 *g* Kohlensäure und 0·234 *g* Wasser.

III. 0·2196 *g* gaben 0·636 *g* Kohlensäure und 0·210 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | | Berechnet für $C_{10}H_{16}O$ |
|---|---|---|---|---|
| | I | II | III | |
| C .......... | 78·83 | 78·46 | 78·95 | 78·90 |
| H .......... | 10·49 | 10·12 | 10·62 | 10·53 |

Präparat I und II waren aus Alkohol umkristallisiert, III noch durch Sublimation im Vakuum gereinigt worden.

Daß die Formel $C_{10}H_{16}O$ indessen nicht die Molekulargröße dieses Stoffes repräsentieren dürfte, machen die physikalischen Eigenschaften der Substanz: schwere Flüchtigkeit und hoher Schmelzpunkt sehr wahrscheinlich. Es hat auch schon Mylius jun. die verdoppelte[1] und E. Hjelt[2] die vervierfachte

[1] Arch. Pharm., *203*, 392 (1873).

[2] Berl. Ber., *13*, 800 (1880).

Formel in Erwägung gezogen, letzterer auf Grund von Chlorbestimmungen an — übrigens nicht näher charakterisierten — Derivaten, welche er mittels Phosphorpentachlorid erhalten hat, die die respektive Zusammensetzung $C_{40}H_{63}O_8Cl$ und $C_{40}H_{63}O_2Cl_3$ haben sollen.

## Ermittlung des Molekulargewichtes des Caryophyllins.

Zur Entscheidung der Frage nach der Molekulargröße unseres Pflanzenstoffs haben wir zwei Versuchsreihen von Siedepunktbestimmungen alkoholischer Lösungen vorgenommen.

### Erste Versuchsreihe.

**Direkte Siedemethode. Apparat von Beckmann. $K = 11 \cdot 5$.**

| Versuch | Gewicht der Substanz | Gewicht des Lösungsmittels | Siedepunktserhöhung | Molekulargewicht | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Gefunden | Berechnet für $C_{40}H_{64}O_4$ |
| 1 | 0·1553 | 11·15 | 0·027 | 593 | |
| 2 | 0·2885 | 11·15 | 0·053 | 562 | 608 |
| 3 | 0·4087 | 11·15 | 0·074 | 570 | |

### Zweite Versuchsreihe.

**Heizung mit strömendem Dampfe. Apparat von Beckmann. $K = 15 \cdot 6$.**

| Versuch | Gewicht der Substanz | Gewicht des Lösungsmittels | Siedepunktserhöhung | Molekulargewicht | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Gefunden | Berechnet für $C_{40}H_{64}O_4$ |
| 1 | 0·398 | 22·0 | 0·0475 | 594 | 608 |
| 2 | 0·240 | 23·0 | 0·0267 | 611 | |

Das Caryophyllin besitzt sonach die Formel $C_{40}H_{64}O_4$ und ist also jedenfalls nicht so nahe mit dem Kampfer verwandt, als seine ersten Bearbeiter annehmen zu dürfen glaubten.

Immerhin lassen gewisse Anzeichen — so der deutliche Weihrauchgeruch, den die Substanz beim Erhitzen verbreitet, sowie vor allem der positive Ausfall der Liebermann'schen[1] Cholesterinreaktion, welche das Caryophyllin in außerordentlich schöner Weise zeigt — einen nahen Zusammenhang mit der Terpenreihe äußerst wahrscheinlich erscheinen.

## Acetylierung des Caryophyllins.

Durch einstündiges Kochen mit dem gleichen Gewicht entwässerten Natriumacetats und der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid läßt sich vollständige Acetylierung der Substanz erzielen. Das Reaktionsprodukt wurde aus verdünntem Methylalkohol umkristallisiert und bildet dann feine, farblose Nadeln, welche, im beiderseits geschlossenen Kapillarröhrchen erhitzt, bei 268 bis 271° schmelzen, aber schon weit früher, etwa bei 245°, weich zu werden beginnen.

Die ausgeführten Analysen beweisen das Vorliegen eines Tetraacetylderivates.

I. 0·1887 *g* gaben 0·6286 *g* Kohlensäure und 0·1726 *g* Wasser.

II. 0·1081 *g*, durch einstündiges Kochen mit halbnormaler alkoholischer Kalilauge verseift, neutralisierten 0·02958 *g* KOH.

III. 0·4056 *g* verbrauchten 0·11783 *g* KOH.

IV. 0·4796 *g* verbrauchten 0·138295 *g* KOH.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | | | Berechnet für $C_{40}H_{60}(OC_2H_3O)_4$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | I | II | III | IV | |
| C........ | 73·95 | — | — | — | 74·2 |
| H........ | 9·39 | — | — | — | 9·25 |
| $CH_3CO$... | — | 21·88 | 22·27 | 22·09 | 22·16 |

[1] Berl. Ber., *18*, 1803 (1885).

Molekulargewichtsbestimmung in Eisessiglösung nach der Gefriermethode, Beckmann.

| Substanz | $K$ | Gewicht des Lösungsmittels | $\Delta$ | Molekulargewicht | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | gefunden | berechnet |
| 0·081 *g* | 75 | 18·67 *g* | 0·06° | 740 | 776 |

Die Formel des Caryophyllins ist demnach in $C_{40}H_{60}(OH)_4$ aufzulösen.

Was nun die nähere Natur dieser Hydroxyle anbelangt, so ist ein phenolischer Charakter eines oder mehrerer derselben mit großer Wahrscheinlichkeit auszuschließen, da die Substanz weder in Alkalien löslich ist, noch durch Salpetersäure nitriert werden kann.

Auch kann kaum ein tertiäres Hydroxyl vorliegen, da sonst beim Kochen mit Essigsäureanhydrid Wasserabspaltung eintreten müßte. Somit ist man wohl berechtigt anzunehmen, daß das Caryophyllin bloß primäre und sekundäre Alkoholgruppen enthalte. Daß diese vier Hydroxyle untereinander nicht alle gleichartig sein können, wird später gezeigt werden.

## Oxydation des Caryophyllins.

Gegen Kalium- und Calciumpermanganatlösungen verhält sich die Substanz sehr resistent; bei energischer Einwirkung wird ein kleiner Teil vollständig verbrannt, der Rest bleibt unangegriffen. Ebensowenig konnten mit Chromsäuregemisch oder Kaliumpersulfat Spaltungsprodukte oder Oxydationsprodukte in kristallisierter Form gewonnen werden.

Es wurde daher auf die alte Angabe von Mylius[1] zurückgegriffen, nach welcher das Caryophyllin bei der Oxydation mittels rauchender Salpetersäure eine Säure ($C_{20}H_{32}O_6$?) liefert, welche bei allen Versuchen, sie umzukristallisieren, amorph erhalten wird.

[1] Berl. Ber., *6*, 1053 (1873).

In Ermanglung näherer Angaben wurde folgendermaßen vorgegangen:

In je 15 $cm^3$ rauchender Salpetersäure wurden in kleinen Anteilen 3 *g* Caryophyllin eingetragen, ohne besondere Kühlung, aber unter fleißigem Umrühren. Unter Entwicklung roter Dämpfe tritt Lösung ein und die Flüssigkeit erwärmt sich ziemlich stark. Beim Abkühlen scheidet sich ein Kristallmagma ab, das nach mehreren Stunden auf Ton abgepreßt und so in Form farbloser Nadeln erhalten wurde. Ausbeute: 2·1 *g*.

Die so erhaltene »Caryophyllinsäure« bleibt bei Lichtabschluß nahezu farblos; im diffusen Tageslichte färbt sie sich langsam, im direkten Sonnenlichte rasch gelb bis rot. Sie konnte nur durch Waschen mit Wasser, nicht aber durch Umkristallisieren gereinigt werden. Es wurde daher von einer Elementaranalyse Abstand genommen, zumal Mylius durch zahlreiche Bestimmungen — soweit dies bei einer so hochmolekularen Substanz, die außerdem beim »Reinigen« nur amorph erhalten wird, möglich ist — die prozentuale Zusammensetzung der Säure mit (im Mittel) C = 65·18 und H = 8·71 ermittelt hat.

Da — wie später näher ausgeführt wird — allem Anschein nach Oxydation ohne Spaltung des Moleküls stattgefunden hat, entspricht dies einer Formel $C_{40}H_{64}O_{12}$ oder $C_{40}H_{62}O_{12}$, in welcher die Zahl der Wasserstoffatome nicht mit Sicherheit angegeben werden kann.

Die Salze der Caryophyllinsäure sind amorph und gelb oder gelbbraun gefärbt.

Eine Titration ergab das Vorhandensein von vier Carboxylgruppen respektive Gruppen mit stark saurem Charakter.

0·1482 *g* neutralisierten 40·75 $cm^3$ $^1/_{10}$ normale NaOH.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{40}H_{60}O_{12}Na_4$ |
|---|---|---|
| Na ....... | 11·0 | 11·2 |

Durch Versetzen der wässerigen Lösung des caryophyllinsauren Natrons mit Silbernitrat wurde das Silbersalz gewonnen,

welches nach dem Trocknen bei 110° konform den Angaben von Mylius ein gelbbraunes Pulver bildet.

Durch Kochen mit überschüssigem Jodmethyl wurde aus diesem Salze ein amorphes alkalilösliches und ein kristallinisches alkaliunlösliches Produkt erhalten.

Letzteres, aus Aceton und hierauf wiederholt aus 90prozentigem Methylalkohol umkristallisiert, bildet feine, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 159 bis 160°.

Eine — allerdings mit wenig Substanz ausgeführte — Methoxylbestimmung lieferte mit genügender Genauigkeit den für einen Tetramethylester zu erwartenden Zahlenwert.

0·075 *g* gaben 0·086 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{40}H_{60}O_8(OCH_3)_4$ |
|---|---|---|
| $CH_3O$ ...... | 15·1 | 16·9 |

In dem amorphen, alkalilöslichen Nebenprodukt wurde ebenfalls qualitativ Methoxylgehalt nachgewiesen.

Da die Darstellung des Caryophyllinsäureesters auf diesem Wege umständlich ist, wurde die Einwirkung von Diazomethan auf die Säure untersucht.

Beim Übergießen mit der ätherischen Diazomethanlösung geht die Caryophyllinsäure rasch unter lebhafter Stickstoffentwicklung in Lösung. Nach mehrstündigem Stehen wird die gelbliche Lösung, welche noch überschüssiges Diazomethan enthalten soll, filtriert, wobei geringe Mengen Polymethylen[1] zurückbleiben, mit Äther weiter verdünnt und durch Schütteln mit Sodalösung ein amorphes gelbes Nebenprodukt entfernt. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt dann eine farblose Kristallmasse, welche bereits nach einmaligem Umkristallisieren aus 90prozentigem Methylalkohol den konstanten Schmelzpunkt 164 bis 165° zeigt. Diese Substanz ist ein

---

[1] Siehe die Dissertationen von Jak. Grob, Zürich 1899, p. 156 und Tschirner, Zürich 1900, p. 194; ferner Pechmann, Berl. Ber., *31*, 2643 (1898) und Bamberger und Tschirner, Berl. Ber., *33*, 956 (1900).



neutraler Tetramethylester, wie sich aus dem Resultat einer Methoxylbestimmung ergibt.

0·151 *g* gaben 0·181 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{40}H_{60}O_8(OCH_3)_4$ |
|---|---|---|
| $CH_3O$ ...... | 15·8 | 16·9 |

Trotzdem dieser Ester einen etwas höheren Schmelzpunkt zeigt als der mittels des Silbersalzes gewonnene, sind doch beide Produkte als identisch anzusehen, da sie einander im Aussehen und den Löslichkeitsverhältnissen vollkommen gleichen und ein Mischungsschmelzpunkt keine Depression zeigte.

## Acetylcaryophyllinsäure.

$1^1/_2$ *g* Säure wurden mit $1^1/_2$ *g* Natriumacetat und 6 *g* Essigsäureanhydrid eine halbe Stunde lang gekocht. Es resultierte keine ganz klare Lösung. Auf Zusatz von Wasser schied sich ein festes Reaktionsprodukt ab, das aschefrei, also kein Natriumsalz war und aus verdünntem Aceton umkristallisiert werden konnte. Feine farblose Nädelchen vom Schmelzpunkt 200 bis 204°, welche sich beim weiteren Erhitzen (206°) stürmisch zersetzen. Acetylgehalt wurde qualitativ nachgewiesen.

Diese Substanz diente, ebenso wie der Caryophyllinsäureester zum Nachweise dafür, daß bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Caryophyllin keine Spaltung des Moleküls stattgefunden habe, wenigstens keine solche, die zu einer wesentlichen Verkleinerung des Moleküls führen würde. Es wurden dazu Molekulargewichtsbestimmungen mit diesen gut kristallisierbaren Substanzen vorgenommen, welche Zahlen von der Größenordnung liefern, die dem ungespaltenen Moleküle entspricht. Da die erhaltenen Zahlen bei der durch die Größe des Moleküls bedingten Unsicherheit untereinander ziemlich divergieren müssen, haben sie nur informatorischen Wert und kann auf eine Wiedergabe der Versuchsreihen verzichtet werden.

### Einwirkung von Diazomethan auf Caryophyllin.

Merkwürdigerweise wirkt Diazomethan auf diesen Pflanzenstoff außerordentlich lebhaft ein, aber die Beendigung der Reaktion scheint nur sehr langsam zu erfolgen.

Man erhält auch bei Anwendung eines großen Überschusses von Diazomethan und langandauernder Einwirkung ein Produkt, dessen Methoxylzahl zwischen der für ein und für zwei Alkylgruppen berechneten liegt.

Das Reaktionsprodukt, welches in Aussehen und Löslichkeitsverhältnissen dem Caryophyllin völlig gleicht, bildet anscheinend einheitliche Kriställchen vom Schmelzpunkt 187°, der recht scharf ist und beim fraktionierten Kristallisieren in drei Fraktionen konstant blieb. Dieses Produkt zeigt noch die Liebermann'sche Reaktion (rote und violette, aber nicht mehr blaue und grüne Färbung mit Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure).

Zwei Methoxylbestimmungen, deren zweite unter Zusatz von Essigsäureanhydrid ausgeführt wurde, ergaben übereinstimmende Werte (ohne Gewichtsverlust bei 100° getrocknete Substanz).

I. 0·240 *g* der ersten Fraktion lieferten 0·110 *g* Jodsilber.
II. 0·458 *g* der dritten Fraktion gaben 0·2102 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | |
|---|---|---|
| | I | II |
| $CH_3O$..... | 6·1 | 6·1 |

Ein Monomethyläther würde 4·9%, ein Dimethyläther 9·7% verlangen.

Elementaranalysen können, wie nachfolgende Zusammenstellung zeigt, hier keine Entscheidung bringen.

| | Berechnet für | | |
|---|---|---|---|
| | $C_{41}H_{66}O_4$ | $C_{42}H_{68}O_4$ | $C_{43}H_{70}O_4$ |
| C........ | 79·1 | 79·2 | 79·4 |
| H........ | 10·6 | 10·7 | 10·8 |

Es wurde daher die Darstellung eines Derivates versucht, das möglicherweise eindeutigere Resultate liefern konnte.

### Acetylmethylcaryophyllin.

Die Acetylierungsmethode von Liebermann und Hörmann führt auch hier leicht zum Ziel. Das Reaktionsprodukt, aus Methylalkohol umkristallisiert, wurde nochmals fraktioniert kristallisieren gelassen. Die beiden ersten Fraktionen, silberglänzende, breite Nadeln, schmolzen bei 212 bis 213°. Die dritte Fraktion bei 208 bis 212°.

Die Methoxylbestimmung der ersten Fraktion ergab:

0·230 *g* gaben 0·082 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{40}H_{60}\langle{}^{OCH_3}_{(OC_2H_3O)_3}$ |
|---|---|---|
| $CH_3O$..... | 4·7 | 4·1 |

Die Acetylbestimmung ergab:

0·393 *g* neutralisierten nach dem Verseifen mit halbnormaler, alkoholischer Lauge 2·5 $cm^3$ halbnormales KOH.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{40}H_{60}\langle{}^{OCH_3}_{(OC_2H_3O)_3}$ |
|---|---|---|
| $CH_3CO$ ... | 16·4 | 17·2 |

Diese Fraktion bestand also im wesentlichen aus Monomethyltriacetylcaryophyllin.

Die dritte Fraktion wurde nochmals aus Methylalkohol umkristallisiert und so eine weitere Fraktion vom Schmelzpunkt 212 bis 213° erhalten. Die Mutterlauge hinterließ ein etwas gelblich gefärbtes Produkt von unscharfem Schmelzpunkt und der Methoxylzahl 5·3.

Das Ausgangsmaterial für die weitere Bearbeitung des Caryophyllins wird das Methylderivat zu bilden haben; vielleicht gelingt es, noch ein zweites Methyl einzuführen; ein dahin zielender Versuch mit trockenem Silberoxyd und Jodmethyl verlief allerdings resultatlos.

Auch muß versucht werden, die Carboxylgruppen des Tetramethylesters der Caryophyllinsäure abzubauen: ein teilweiser Ersatz der Methoxylgruppen durch den Ammoniakrest ist bereits geglückt.

Caryophyllinsäure und ihre Derivate zeigen die Liebermann'sche Cholesterinreaktion nicht mehr.

---

Anmerkung. Die bemerkenswerte Tatsache, daß das Caryophyllin so energisch mit Diazomethan reagiert, veranlaßte mich, verschiedene Alkohole nach dieser Richtung zu untersuchen. Die tertiären Alkohole (tertiärer Butylalkohol, Amylenhydrat, Triphenylcarbinol) und die sekundären Borneol und *l*-Menthol zeigten keinerlei Reaktion. Glyzerin wird langsam angegriffen. Die Untersuchung wird in dieser Richtung fortgesetzt und auch auf das Studium der Einwirkung von Diazomethan auf Aldehyde ausgedehnt.

Hans Meyer.

---

# Kondensation von Formisobutyraldol mit Dimethylanilin

von

**Maximilian Samec.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Mit 5 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Jänner 1905.)

Dimethylanilin reagiert mit Aldehyden und Alkoholen in der Weise, daß das sogenannte Para-Wasserstoffatom mit dem Carbonyl- respektive Hydroxylsauerstoff als Wasser austritt. Man erhält so je nach Art der Sauerstoffverbindung Derivate des Di- oder Triphenylmethans, welch letzteres als Grundform vieler wohlbekannter Farbstoffe anzusehen ist.

Auf Anregung des Herrn Prof. Dr. C. Pomeranz wurde das Verhalten des Dimethylanilins gegenüber einem aus Formaldehyd und Isobutyraldehyd dargestellten Aldol (Wessely, Monatshefte, 1900 Aprilheft) geprüft. Für diesen Körper wurde die Formel

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!> C < \begin{matrix} C \!\!<\!\! \begin{matrix} O \\ H \end{matrix} \\ CH_2OH \end{matrix}$$

bewiesen und es war zu erwarten, daß beide Sauerstoff führenden Gruppen in Reaktion treten würden.

## Vorversuch.

6·5 *g* aus heißem Wasser umkristallisiertes Aldol, 15·5 *g* frisch destilliertes Dimethylanilin und 6·5 *g* geschmolzenes Chlorzink (1 Molekül Aldol auf 2 Moleküle Dimethylanilin)

wurden durch 6 Stunden in einer Porzellanschale am lebhaft siedenden Wasserbade unter häufigem Umrühren erwärmt. Die anfangs farblose Masse färbte sich bald grün und wurde zähflüssig, so daß sie nach 6 Stunden nicht mehr aus der Schale ausgegossen werden konnte.

Durch Erwärmen mit Wasser wurde die Masse verflüssigt und zum Vertreiben des übrig gebliebenen Dimethylanilins ein kräftiger Dampfstrom durchgeschickt. Der Rest im Kolben war intensiv blau gefärbt; beim Erkalten schieden sich braune kristallinische Massen ab, welche abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen und in heißem Alkohol gelöst wurden. Die Lösung war blau gefärbt und zeigte dunkelrote Fluoreszenz. Nach 24 Stunden kristallisierte ein fast farbloser Körper aus. Die Kristalle wurden von der blauen Mutterlauge abgesaugt, erst zwischen Filtrierpapier, dann bei 100° im Wasserstoffstrom getrocknet und analysiert.

0·1442 *g* Substanz gaben 0·4279 *g* $CO_2$ — 0·1167 *g* C = 80·8% C und 0·1127 *g* $H_2O$—0·01252 *g* H = 8·69% H.
0·2020 *g* Substanz gaben 19·5 *cm*³ N ($T = 14 \cdot 5$, $B = 733 \cdot 7$) = 10·7% N.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{29}H_{39}N_3$ |
|---|---|
| C .......... | 81·12 |
| H .......... | 9·09 |
| N .......... | 9·79 |

Aus dieser vorläufigen Analyse geht hervor, daß 3 Moleküle Dimethylanilin mit 1 Molekül Aldol reagieren nach der Formel:

$$C_5H_{10}O_2 + 3C_8H_{11}N = C_{29}H_{39}N_3 + 2H_2O.$$

Da das Dimethylanilin unter ähnlichen Bedingungen immer mit dem Para-Wasserstoff reagiert, kann man unter Benützung der Strukturformeln den Vorgang folgendermaßen darstellen:

$$(CH_3)_2NC_6H_4\,\boxed{H + HO}\,\underset{H_2}{C}-C(CH_3)_2-\underset{H}{C}=\boxed{O + 2[H}\,C_6H_4N(CH_3)_2]$$

Aldol

$$\rightarrow (CH_3)_2NC_6H_4CH_2C(CH_3)_2CH\{C_6H_4N(CH_3)_2\}_2.$$

Der Körper zeigt sowohl in der Bildungsweise als auch im sonstigen Verhalten Analogien mit den Triphenylmethanfarbstoffen; von diesem Gesichtspunkt aus wurde die folgende Untersuchung durchgeführt.

## Darstellung und Eigenschaften der Leukobase.

Die Darstellungsweise wurde dahin abgeändert, daß 3 Moleküle Dimethylanilin mit 1 Molekül Aldol in Reaktion gebracht wurden und die Kondensation in einem verschlossenen Kolben auf dem Ölbade bei zirka 130° ausgeführt wurde. Nach 18 Stunden erstarrt der Kolbeninhalt beim Erkalten vollkommen. Die weitere Verarbeitung blieb der im Vorversuche beschriebenen gleich.

Um ein analysenreines Produkt zu bekommen, wurden. die aus Alkohol gewonnenen Kristalle noch aus Petroläther in $CO_2$-Atmosphäre umkristallisiert.

Der Körper stellt in reinem Zustande wohl ausgebildete, farblose Kristalle dar, welche einen Schmelzpunkt von 94 bis 95° aufweisen. In einigen Fällen wurde der Schmelzpunkt bei 85° beobachtet. Diese Verschiedenheit rührt möglicherweise daher, daß der Körper, wie dies bei Malachitgrün beobachtet wurde, in zwei verschiedenen Modifikationen auftritt. Die Kristalle bläuen sich sehr leicht, sind unlöslich in Wasser, löslich in Säuren, Alkohol, Äther, Benzol und Petroläther. Die Salze kristallisieren alle gut. Das Oxalat und Chlorid sind farblos, das Platinchloriddoppelsalz gelbbraun.

### Analyse.

0·1914 *g* Substanz geben 0·5655 *g* $CO_2$ — 0·1542 *g* C = 81·10% C und 0·1551 *g* $H_2O$ — 0·0173 *g* H = 9·03% H.

0·1550 *g* Substanz gaben 0·4608 *g* $CO_2$ — 0·1257 *g* C = 81·09% C und 0·1266 *g* $H_2O$ — 0·0140 *g* H = 9·08% H.
0·1947 *g* Substanz gaben 17·7 $cm^3$ N ($T = 14$, $B = 734$) = 10·37% N.
0·2000 *g* Substanz gaben 18·0 $cm^3$ N ($T = 15$, $B = 736$) = 10·20% N.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{29}H_{39}N_3$ |
|---|---|
| C .......... | 81·12 |
| H .......... | 9·09 |
| N .......... | 9·79 |

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde im Eyckmannschen Apparat mit Phenol als Lösungsmittel ausgeführt.

| | |
|---|---|
| Lösungsmittel .............. | 9·54 *g* |
| Substanz .................. | 0·041 *g* |
| Temperaturdifferenz ......... | 0·07° |
| Konstante für Phenol ........ | 72 |

Daraus folgt $m = 441$. Berechnet 429.

## Oxydation.

1 *g* reine Base wird in drei Äquivalenten Salzsäure gelöst, 0·3 *g* Essigsäure zugesetzt, mit Eis gut gekühlt und 0·32 *g* $PbO_2$ portionenweise eingetragen (1 $PbO_2$ auf ein Molekül Base). Die Flüssigkeit färbt sich sofort dunkelblau. Nach 10 Minuten wird das Blei mit konzentrierter Natriumsulfatlösung niedergeschlagen und filtriert.

Zur Abscheidung wird die vom Blei abfiltrierte Lösung mit Chlorzink versetzt und durch festes Chlornatrium das Chlorzinkdoppelsalz ausgesalzen. Es fällt in blauen Flocken nieder, die abgesaugt, mit Chlornatriumlösung nachgewaschen und auf einer Tonplatte abgepreßt werden.

Oder man versetzt die Lösung mit überschüssigem Kali, worauf die Flüssigkeit unter Abscheidung graublauer Flocken

entfärbt wird. Nach dem Ausschütteln mit Äther, sorgfältigem Trocknen und Abdampfen des Äthers im Vakuum über $H_2SO_4$ fallen zunächst schwach rosa gefärbte Kristalle aus. Bei weiterem Eindampfen scheidet sich eine blaue kristallinische Masse ab, die nur bei sorgfältigem Abschlusse von Feuchtigkeit gut kristallisiert zu erhalten ist. Wie unten dargetan wird, stellen die blaßrosa Kristalle das Carbinol, die blaue Masse ein Anhydrid eines dem Triphenylmethan analogen Farbstoffes vor.

## Carbinol.

Bequemer als oben angeführt läßt sich das Carbinol erhalten, wenn man das Chlorzinkdoppelsalz mit viel Ammoniak zersetzt, wobei das Zink in Lösung bleibt, das ausgefällte Carbinol aber durch Ausschütteln mit Äther gewonnen werden kann.

Es bildet farblose bis schwach rosa gefärbte Kristalle, welche im Vakuum oder auch bei gewöhnlichem Druck über $H_2SO_4$, besonders rasch aber beim Erwärmen unter Abgabe von Wasser in einen blauen Körper übergehen.

### Analyse.

0·1635 *g* Substanz gaben 0·4673 *g* $CO_2$ — 0·1274 *g* C = 77·94% C und 0·1289 *g* $H_2O$ — 0·0143 *g* H = 8·74% H.

0·1500 *g* Substanz gaben 0·4290 *g* $CO_2$ — 0·1170 *g* C = 78·00% C und 0·1183 *g* $H_2O$ — 0·0131 *g* H = 8·73% H.

0·1968 *g* Substanz gaben 16·39 $cm^3$ N ($T = 16°$, $B = 740$) = 9·45% N.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{29}H_{39}N_3O$ |
|---|---|
| C .......... | 78·20 |
| H .......... | 8·76 |
| N .......... | 9·44 |
| O .......... | 3·59 |

Dieser Analyse gemäß wird unter dem Einfluß oxydierender Agenzien ein Atom Sauerstoff von dem ursprünglich erhaltenen Körper aufgenommen.

## Anhydrid.

Die oben erwähnte blaue kristallinische Masse besteht aus einem Gemenge von Carbinol und Anhydrid. Letzteres ist daraus durch Erwärmen oder bloßes Stehenlassen im Vakuum leicht zu gewinnen. Tatsächlich wandelt sich das Carbinol beständig unter Wasserabspaltung in dieses um. Die für Analysenzwecke erforderliche Reindarstellung gestaltet sich insofern schwierig, als das erwähnte Produkt sehr hygroskopisch ist und geringe Neigung zur Kristallisation zeigt. Man kann von dem bei der Oxydation gewonnenen Rohprodukt ausgehen; es wird einige Stunden in einem trockenen Raume auf 80 bis 90° erhitzt und aus absolutem Äther unter Abschluß von Feuchtigkeit umkristallisiert. Die letzten Reste des Äthers können im Vakuum über Schwefelsäure entfernt werden.

So gewonnen bildet es eine blaue spröde Masse, die schönen Goldglanz zeigt. In Wasser geht es bei längerem Kochen in Lösung, löst sich aber leicht in Säuren, ferner in Äther, Alkohol und Benzol. Die Farbe der Lösung ist je nach dem Lösungsmittel verschieden. In konzentrierter Schwefelsäure braunrot, konzentrierter Salzsäure braun, in verdünnten Säuren grün, welche Farbe bei noch weiterer Verdünnung in Blau übergeht. Die organischen Lösungen zeigen blaue Farbe mit verschieden deutlicher roter Fluoreszenz. Aus sauren Lösungen wird es durch Alkali, nicht durch Carbonate gefällt.

Zum Zwecke der Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

0·2215 *g* Substanz gaben 0·6610 *g* $CO_2$ — 0·1983 *g* C = 81·39% C und 0·1760 *g* $H_2O$ — 0·01955 *g* H = 8·82% H.
0·1800 *g* Substanz gaben 0·5369 *g* $CO_2$ — 0·1464 *g* C = 81·34% C und 0·1434 *g* $H_2O$ — 0·0159 *g* H = 8·83% H.
0·1790 *g* Substanz gaben 15·9 $cm^3$ N ($T = 15°$, $B = 738$) = 10·09% N.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{29}H_{37}N_3$, das ist Carbinol minus Wasser |
|---|---|
| C ........... | 81·49 |
| H ........... | 8·67 |
| N ........... | 9·83 |

Die Molekulargewichtsbestimmung im Eyckmann'schen Apparate mit Phenol als Lösungsmittel ergab:

| | |
|---|---|
| Substanz | 0·05 *g* |
| Lösungsmittel | 10·24 *g* |
| Temperaturdifferenz | 0·08° |
| Konstante für Phenol | 72 |

Daraus folgt: $M = 439$. Berechnet für $C_{29}H_{37}N_3$: $M = 427$.

Diese Resultate, kurz zusammengefaßt, geben folgendes Bild der Reaktionen:

Der erstgenannte Körper $C_{29}H_{39}N_3$ ist gemäß seiner Bildungsweise die Leukobase eines den Triphenylmethanderivaten analogen Farbstoffes. Unter Einfluß oxydierender Agenzien wird ein Sauerstoff aufgenommen. Wie in den zahlreichen analogen Fällen darf man auch in unserem Falle annehmen, daß bei der Oxydation eine Carbinolbildung auftritt.

Dieses Carbinol wandelt sich auch im freien Zustande schon bei gewöhnlicher Temperatur, viel schneller aber beim Erwärmen unter Wasserabspaltung in ein Anhydrid um, welchem die Bruttoformel $C_{29}H_{37}N_3$ zukommt.

Über einen analogen Wasseraustritt bei Triphenylmethanbasen liegen in der Literatur keine Angaben vor, da diese Reaktion für Körper mit tertiären N-Atomen nicht bekannt ist. Bei Rosanilin erklärt sich die Bildung eines Anhydrids in der Weise, daß das Hydroxyl mit einem Wasserstoff der Amidogruppe unter Bildung einer Imidbase reagiert. Dieser Fall aber erscheint bei uns als ausgeschlossen.

Man könnte sich vielleicht den Verlauf dieser Reaktion in der Weise vorstellen, daß ein Wasserstoff der Methylengruppe im Aldolrest mit dem Hydroxyl unter Bildung eines Trimethylenringes austritt. Es entstünde also aus

$$(CH_3)_2NC_6H_4\overset{H}{\underset{\boxed{H}}{C}}-C(CH_3)_2\ \underset{\boxed{OH}}{C}\ [C_6H_4N(CH_3)_2]_2$$

der Körper

$$(CH_3)_2NC_6H_4CH\overset{\diagup C(CH_3)_2 \diagdown}{\text{————————}}C[C_6H_4N(CH_3)_2]_2.$$

Für diese Formel spricht der Umstand, daß es nicht gelungen ist, bei substituierten Ammoniumbasen der Triphenylenmethanreihe irgend ein Analogon darzustellen, was zweifellos der Fall sein müßte, wenn Hydroxyl und Kernwasserstoff miteinander austreten würden. Da das Anhydrid gefärbt ist und Färbekraft besitzt, müßte man den Trimethylenring als chromophore Gruppe ansehen.

Eine andere Erklärung wäre folgende: Wenn im Laufe der Reaktionen aus einem der drei in Verbindung tretenden Moleküle Dimethylanilin eine Methylgruppe abgespalten wurde, so resultiert ein Körper, der zwei tertiäre und ein sekundäres N-Atom besitzt. Dieser wäre nun analog wie Rosanilin zur Bildung eines Anhydrids (Imidbase) befähigt, dessen Molekulargewicht 413 betrüge, bei einem Kohlenstoffgehalt von 81·35%, Wasserstoff 8·47% und Stickstoff 10·12%. Diese Zahlen stimmen mit den bei der Analyse gefundenen recht gut überein, obwohl sie an und für sich auch nicht beweisend sind.

Eine Entscheidung dieser Frage hoffe ich durch weitere Versuche treffen zu können.

## Reduktion des Farbsalzes.

Das Anhydrid wurde im Überschuß von Salzsäure unter Erwärmen gelöst, in die saure Lösung Zinkstücke eingetragen und am Wasserbade mehrere Stunden erwärmt. Die ursprünglich dunkelgrüne Lösung wurde dabei farblos.

Durch Soda wurde das Zink, durch Natronlauge die gebildete Leukobase niedergeschlagen, filtriert, in heißem Alkohol gelöst, worauf nach 12 Stunden ein farbloser Körper ausfällt, der den Schmelzpunkt der Leukobase hat und sich durch Bleisuperoxyd wieder in den blauen Farbstoff überführen läßt. So läßt sich aus dem Farbstoffe die Leukobase wiedergewinnen, was ein Beweis dafür ist, daß bei der Oxydation tatsächlich nur die oben beschriebene Reaktion vor sich gegangen ist und nicht etwa eine größere Veränderung des Moleküls stattgefunden hat.

## Optisches Verhalten des Farbstoffes.

Durch die Güte des Herrn Prof. Exner war es mir möglich, das Spektrum des Farbstoffes genau zu studieren. Die Untersuchung wurde im Spektralphotometer von König durchgeführt und mit Hilfe der daselbst gewonnenen Daten die Spektralkurven gezeichnet. Das Prinzip der Messung besteht im folgenden: Die Stärke des durch die einzelnen Teile des Spektrums durchgegangenen Lichtes wird durch den Winkel gemessen, um den man ein im Okular befindliches Nikol'sches Prisma drehen muß, um das durch die gefärbte Substanz beleuchtete Feld dunkel, das durch ein homogenes Licht beleuchtete Feld aber hell zu bekommen. Als Nullstellung ist jene anzusehen, bei welcher das durch das gefärbte Licht zu beleuchtende Feld das Minimum, das andere das Maximum der Helligkeit aufweist. Die Quadrate der Tangenten dieser Winkel bilden bei der Konstruktion der Spektralkurven die Ordinaten, die Wellenlängen die Abszissen.

Es wurden alle im Laufe der Abhandlung beschriebenen gefärbten Körper auf ihr optisches Verhalten hin geprüft, doch lassen sich die gewonnenen Daten im wesentlichen in drei Klassen einteilen.

1. Im geschmolzenen Zustande zeigt sowohl das Anhydrid als auch die meisten Salze dunkelblaue Farbe mit roter Fluoreszenz.

2. Das Anhydrid in alkoholischer Lösung, ferner die Salze in sehr verdünnter wässeriger oder mäßig verdünnter alkoholischer Lösung haben eine blaurote Farbe.

3. Alle Salze in stark konzentrierter wässeriger, ferner die Salze sowie das Anhydrid in mäßig saurer Lösung haben eine rein grüne Farbe.

Nachstehend verzeichne ich je eine diesen Typen angehörige Spektralkurve.

1. Die hier angeführte Messung wurde am geschmolzenen Anhydrid durchgeführt, welches zwischen zwei Glasplatten gepreßt, durch die Wärme der beleuchtenden Lichtquelle in diesem Zustande erhalten wurde. Die Wellenlängen sind in Millionstelmillimetern ausgedrückt.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Wellenlänge ........ .... | 618 | 596 | 528 | 488 | 471 | 462 |
| Drehung des Okulars α .... | 19°30' | 15°15' | 11°15' | 26° | 31° | 33° |
| tg α .................... | 0·354 | 0·273 | 0·198 | 0·487 | 0·600 | 0·649 |
| tg² α.................... | 0·125 | 0·075 | 0·039 | 0·237 | 0·360 | 0·421 |

Daraus folgt die Kurve:

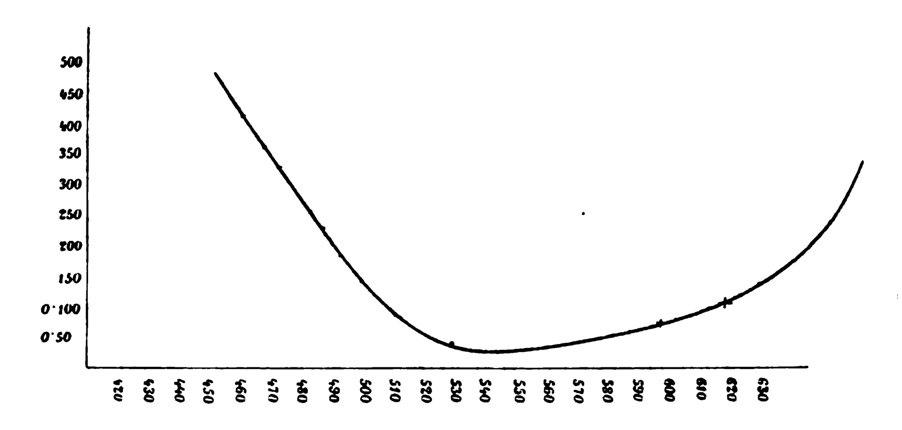



Fig. 1.

2. Diese Messung wurde an der alkoholischen Lösung des Anhydrids durchgeführt.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Wellenlänge ............. | 708 | 638 | 606 | 566 | 537 | 487 |
| α....................... | 44°15' | 40°15' | 31°30' | 32° | 32° | 34°15' |
| tg α .................... | 0·974 | 0·842 | 0·613 | 0·624 | 0·624 | 0·676 |
| tg² α ................... | 0·949 | 0·709 | 0·376 | 0·389 | 0·389 | 0·457 |


Dem entspricht die Kurve:

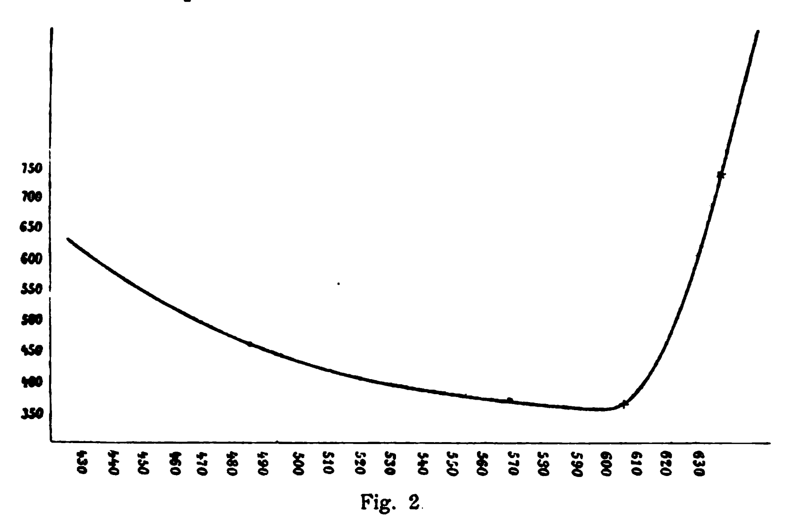



Fig. 2.

3. Spektrum der schwach salzsauren Lösung des Trichlorids:

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Wellenlänge ...... | 459 | 472 | 500 | 532 | 564 | 595 | 652 |
| α ............... | 32°15' | 34°30' | 36°15' | 39°30' | 40°30' | 26°45' | 34°15' |
| tg α ............. | 0·626 | 0·687 | 0·728 | 0·824 | 0·854 | 0·747 | 0·780 |
| $tg^2$ α ............. | 0·392 | 0·472 | 0·530 | 0·679 | 0·729 | 0·558 | 0·508 |

Das gibt die Kurve:

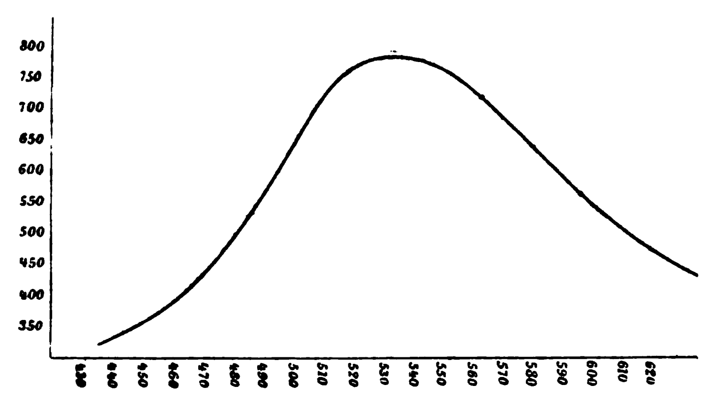



Fig. 3.

## Farbstoffsalze.

Zur Darstellung der Salze wurde vom Anhydrid ausgegangen. Da dieses möglicherweise einen Trimethylenring enthält, so war es naheliegend, denselben auch in den Salzen anzunehmen. Dagegen sprechen jedoch verschiedene Tatsachen. Erstens sind die Salze völlig analog den entsprechenden Salzen der Triphenylmethanreihe, speziell denen des Methylvioletts. Da man in diesen eine chinoide Bindung als Farbenträger annimmt, erscheint letztere auch in unserem Falle wahrscheinlicher. Ferner läßt sich aus allen diesen Salzen durch Fällen mit Kali und Extrahieren mit Äther das oben beschriebene Carbinol wiedergewinnen. Wäre in den Salzen der Trimethylenring noch erhalten, müßte durch Kali das Anhydrid oder ein an Stickstoff hydroxyliertes Derivat gefällt werden. Schließlich spricht noch das Verhalten gegen den elektrischen Strom gegen die Annahme des Ringes.

Man muß sich also die Salzbildung in der Weise erfolgt denken, daß außer der gewöhnlichen Salzbildung noch eine Aufspaltung des Ringes durch die überschüssige Säure bewirkt wird, wobei vorübergehend ein Carbinolsalz entsteht, welches durch Wasserabspaltung in das Farbsalz übergeht. Die Absättigung der dabei entstehenden freien Valenzen kann man sich durch Annahme einer Brückenbindung zwischen Stickstoff und Methan-C oder durch die Annahme einer chinoiden Bindung erklären.

## Oxalat.

Das Anhydrid der Farbbase wird im absoluten Äther gelöst und mit einem Überschuß absolut ätherischer Oxalsäurelösung versetzt. Es fällt ein kristallinisches Salz von intensiv blauer Farbe aus, welches, da es hygroskopisch ist, über Schwefelsäure aufbewahrt werden muß. Es löst sich in wenig Wasser oder in irgend einer verdünnten Säurelösung mit grüner Farbe, in viel Wasser mit blauer, löst sich ferner in Alkohol.

Analyse.

0·1680 *g* Substanz gaben 0·3641 *g* $CO_2$ — 0·0993 *g* C = 59·10% C und 0·10053 *g* $H_2O$ — 0·01117 *g* H = 6·65% H.

0·1595 *g* Substanz gaben 0·3509 *g* $CO_2$ — 0·0957 *g* C = 60·00% C und 0·08982 *g* $H_2O$ — 0·0099 *g* H = 6·29% H.

0·1390 *g* Substanz gaben 7·14 $cm^3$ N ($T = 16°$, $B = 738$) = 5·88% N.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für Base+3 Moleküle Oxalsäure $C_{35}H_{48}N_8O_{12}$ |
|---|---|
| C.......... | 60·27 |
| H.......... | 6·18 |
| N.......... | 6·02 |

Daraus erhellt, daß hier ein dreifach saures Salz vorliegt, welchem man bezugnehmend auf die oben dargelegten Tatsachen folgende Formel zuschreiben muß:

$$(COOH)_2(CH_3)_2NC_6H_4-C(H)_2-C(CH_3)_2-C\begin{cases} =C_6H_4=N(CH_3)_2 \\ \qquad\qquad OOCCOOH \\ -C_6H_4N(CH_3)_2 \\ \qquad\qquad (COOH)_2 \end{cases}$$

oder

$$(COOH)_2(CH_3)_2NC_6H_4CH_2C(CH_3)_2C\begin{cases} -C_6H_4N(CH_3)_2-OOCCOOH \\ -C_6H_4N(CH_3)_2(COOH)_2 \end{cases}$$

## Chlorzinkdoppelsalz.

Die Darstellung ist bereits oben besprochen worden. Zum Zwecke der Reinigung wird es aus Alkohol umkristallisiert. Es bildet ein blaues Pulver, welches sehr große Tinktionskraft besitzt. Die Farbe haftet an tierischer Faser direkt, an vegetabilischer mit Beize sehr echt.

### Analyse.

0·1162 *g* Substanz gaben 0·2137 *g* $CO_2$ — 0·0583 *g* C = 50·21% C und 0·05499 *g* $H_2O$ — 0·00611 *g* H = 5·27% H.

0·409 *g* Substanz gaben 0·0959 *g* ZnO — 0·077 *g* Zn = 19·05% Zn.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{29}H_{37}N_3Zn_2Cl_4$ |
|---|---|
| C........ | 49·72 |
| H........ | 5·33 |
| N........ | 6·00 |
| Zn....... | 19·84 |

## Chlorhydrate.

### *a)* Tetrachlorhydrat.

Trockenes Anhydrid wird im absoluten Äther gelöst und unter Kühlung trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Es fällt ein Niederschlag aus, der anfangs blau, dann grün schön kristallinisch, später gelbbraun zähflüssig wird. Nach völliger Sättigung wird der Äther abgegossen, das Salz wiederholt mit absolutem Äther nachgewaschen, wobei die zähe Masse fest wird. Im Vakuum über Schwefelsäure nimmt sie deutlich kristallinische Struktur an, färbt sich jedoch bei längerem Stehen grün und riecht beständig nach Salzsäure. Das Salz ist außerordentlich hygroskopisch, zerfließt an der Luft binnen weniger Minuten und färbt sich blau. In Wasser und verdünnten Säuren löst es sich mit grüner Farbe, in ganz konzentrierter Salzsäure mit der ihm eigenen braungelben, in viel Wasser mit blauer Farbe. Eine Schmelzpunktsbestimmung war nicht genau ausführbar. Der Körper scheint bei 55° zu schmelzen, es entweicht jedoch unter Farbenänderung nach Grün Chlorwasserstoff, so daß erst bei 101 bis 103° das Ganze geschmolzen war. Dabei bildet sich wohl ein niederes Chlorid.

Resultat der Halogenbestimmungen.

Einen Tag nach der Darstellung des Salzes wurde gefunden:

0·1600 *g* Substanz gaben 0·1595 *g* AgCl — 0·03948 *g* Cl = 24·67% Cl.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{29}H_{41}N_3Cl_4$ |
|---|---|
| Cl.......... | 24·79 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| Nach | 1 Woche | .......... | Cl = 23·6% |
| » | 2 Wochen | ........ | Cl = 22·7 |
| » | 3 » | ........ | Cl = 21·7 |
| » | 4 » | ........ | Cl = 20·6 |

Der letztgefundene Wert kommt dem für das Trichlorid berechneten mit 19·83% sehr nahe.

*b)* **Trichlorhydrat.**

Es wird analog dem Tetrachlorhydrat dargestellt. Es läßt sich nämlich beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung des Anhydrids genau ein Punkt bestimmen, wo sich der gebildete Niederschlag absetzt und der Äther ganz klar geworden ist. Erst beim längeren Einleiten von HCl beginnt der Niederschlag braun zu werden und zu zerfließen. Um das Trichlorid zu erhalten, wird die Reaktion beim genannten Punkte unterbrochen und der Niederschlag wie bei der Darstellung des Tetrachlorhydrates behandelt. Das Salz hat schöne smaragdgrüne Farbe und ist bei 150° geschmolzen; eine genaue Schmelzpunktbestimmung war auch hier nicht ausführbar.

Die Halogenbestimmung ergab:

0·2986 *g* Substanz gaben 0·2347 *g* AgCl, 0·05806 *g* Cl = 19·44% Cl,

ein Resultat, welches offenbar auf das Trichlorid (mit 19·83% Cl) stimmt.

Bei diesen Salzen wurde vom Anhydrid $C_{29}H_{37}N_{3}$ ausgegangen. Nimmt man jedoch zur Salzdarstellung das Carbinol und kühlt mit Eis, so resultiert ein weißes Salz, welches jedoch wegen der geringen Beständigkeit nicht analysiert werden konnte. Es verliert nämlich schon im Exsikkator über Schwefelsäure Wasser und geht in ein grünes Salz über, welches mit dem oben beschriebenen Trichlorhydrat identisch ist.

Aus diesen Daten läßt sich ein sehr interessanter theoretischer Schluß ziehen.

Wir sehen, daß das Anhydrid befähigt ist, vier Moleküle Chlorwasserstoff zu addieren, während es bloß drei zur Salzbildung befähigte Stickstoffgruppen enthält. Das vierte Molekül

muß also an die vermutliche chinoide Bindung zwischen dem Methan-C und seinem Benzolkern addiert werden, wie ein ähnlicher Fall von Rosenstiel für das Rosanilin bewiesen worden ist.

Damit in Übereinstimmung steht auch das Abnehmen der Farbe beim Einführen des vierten Moleküls Chlorwasserstoff.

Das Tetrachlorid spaltet HCl ab und wandelt sich in das grüne Trichlorid um, welches auch aus dem farblosen Carbinolsalz durch Wasserabspaltung entsteht. Die Strukturformeln werden das deutlicher machen.

$$(CH_3)_2NC_6H_4CH \underset{\quad}{\overset{C(CH_3)_2}{\diagup\quad\diagdown}} C\{C_6H_4N(CH_3)_2\}_2 \rightarrow$$

Anhydrid (blau)

$$\overset{HCl}{\underset{(CH_3)_2}{N}}\ C_6H_4CH_2C(CH_3)_2C = C_6H_4\underset{Cl}{N}(CH_3)_2$$
$$|$$
$$C_6H_4\overset{Cl}{\underset{H}{N}}(CH_3)_2$$

Trichlorhydrat (grün).

Bei weiterer Einwirkung von Chlorwasserstoff entsteht daraus das Tetrachlorhydrat:

$$\overset{HCl}{(CH_3)_2N}C_6H_4CH_2C(CH_3)_2CCl\{C_6H_4N(CH_3)_2HCl\}_2.$$

Nimmt man das Carbinol als Ausgangsmaterial zur Salzdarstellung, folgt das Produkt:

$$(CH_3)_2\underset{HCl}{N}-CH_2C(CH_3)_2COH\{C_6H_4\underset{HCl}{N}(CH_3)_2\}_2,$$

(farblos)

welches durch Wasserabspaltung in das grüne Trichlorhydrat übergeht.

Es bleibt nun noch zu beweisen, daß das vierte Cl an Kohlenstoff gebunden ist. Bekannterweise reagiert Natriumäthylat mit Körpern, die Cl an Kohlenstoff gebunden haben, unter Ätherbildung. So einen Körper hätten wir also zu erwarten.

Es werden vier Mole Natriumäthylat auf ein Mol Tetrachlorid einwirken gelassen. Die Reaktion wurde in absolut-alkoholischer Lösung am Rückflußkühler ausgeführt. Gleich beim Mischen der beiden Körper tritt Entfärbung ein und es fällt NaCl aus. Nach achtstündigem Kochen wird der Alkohol abdestilliert, der Rückstand in Äther aufgenommen, vom Chlornatrium abfiltriert und getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers kristallisiert ein dunkelziegelroter Körper vom Schmelzpunkt 65° aus. Zum Zwecke der Analyse wurden die Kristalle bei 80° getrocknet und das Äthoxyl nach Zeisel bestimmt.

0·346 *g* Substanz gaben 0·1736 *g* AgJ — 0·0334 *g* $OC_2H_5$ = 9·65%.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{30}H_{38}N_3OC_2H_5$ |
|---|---|
| $OC_2H_5$...... | 9·51 |

Daraus ersieht man, daß tatsächlich eines der vier Moleküle Natriumäthylat nach der Formel

$$RC|\overline{Cl+Na}|OC_2H_5 \rightarrow ROC_2H_5$$

in Reaktion getreten ist, während die anderen drei mit den an Stickstoff gebundenen Cl-Atomen nach der Formel:

$$RNHCl+NaOC_2H_5 = NaCl+C_2H_5OH+RN$$

unter Alkolbildung und Abscheidung von Chlornatrium reagierten und die freie Base lieferten. Demgemäß kommt diesem Äther die Struktur

$$(CH_3)_2NC_6H_4CH_2C(CH_3)_2C(OC_2H_5)\{C_6H_4N(CH_3)_2\}_2 \text{ zu.}$$

Ein gleicher Versuch wurde mit dem Trichlorhydrat ausgeführt, wobei nach dem Verdunsten des Äthers das Carbinol respektive das Anhydrid zurückgeblieben ist.

Hiedurch ist die Addition des vierten HCl an Kohlenstoff nachgewiesen, sei es, daß sie an Stelle der chinoiden Bindung stattfindet, sei es, daß erst unter Einfluß der überschüssigen Säure der Trimethylenring aufgespalten wird.

## Elektrische Leitfähigkeit.

Der auffallende Farbenwechsel der Salze konnte durch die Bestimmung der Leitfähigkeit erklärt werden. Auch war es möglich, daraus wertvolle Schlüsse auf die Konstitution zu ziehen.

Die Messungen wurden in der üblichen Weise mit Hilfe der Weatston'schen Brücke durchgeführt.

## Änderung der Leitfähigkeit mit der Konzentration.

Diese Untersuchung wurde am Trichlorid vorgenommen. Die Temperatur wurde konstant auf 25° C. gehalten. Die nachfolgende Tabelle enthält die Messungen bei steigender Verdünnung.

Trichlorid. Temperatur = 25° C.

| | Konzentration | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\frac{n}{10}$ | $\frac{n}{20}$ | $\frac{n}{40}$ | $\frac{n}{80}$ | $\frac{n}{160}$ | $\frac{n}{320}$ | $\frac{n}{640}$ | $\frac{n}{1280}$ |
| Spezifische Leitfähigkeit ..... | 0·0383 | 0·026 | 0·0122 | 0·00714 | 0·0037 | 0·0019 | 0·0010 | 0·0005 |
| Molekulare Leitfähigkeit ..... | 383 | 432 | 488 | 571 | 592 | 608 | 640 | 640 |
| Farbe .......... | grün | grün-blau | blau | blau | blau | blau | blau | blau |

Tragen wir die Werte der Verdünnung als Abszissen, die analogen Leitfähigkeiten als Ordinaten in ein Koordinatensystem, bekommen wir die Kurve Fig. 4.

## Umlagerung der Base in das Carbinol.[1]

Versetzt man ein Salz des Farbstoffes mit Kali, so wird die Lösung entfärbt und es scheidet sich ein grauer Niederschlag ab. Der Gang der Reaktion wurde oben erläutert. Da

[1] Hantzsch, Berl. Ber. 1900, I, p. 278.

die primär gebildete Hydroxylbase den Strom bedeutend besser leitet als das Carbinol, war es zu erwarten, daß man diese Umlagerung durch Bestimmung der Leitfähigkeit wird genau verfolgen können.

Eine bei 25° ausgeführte Messung gab kein ausgesprochenes Bild der Reaktion, da bis zum völligen Ausfallen des Niederschlages nur eine Ablesung gemacht werden konnte.

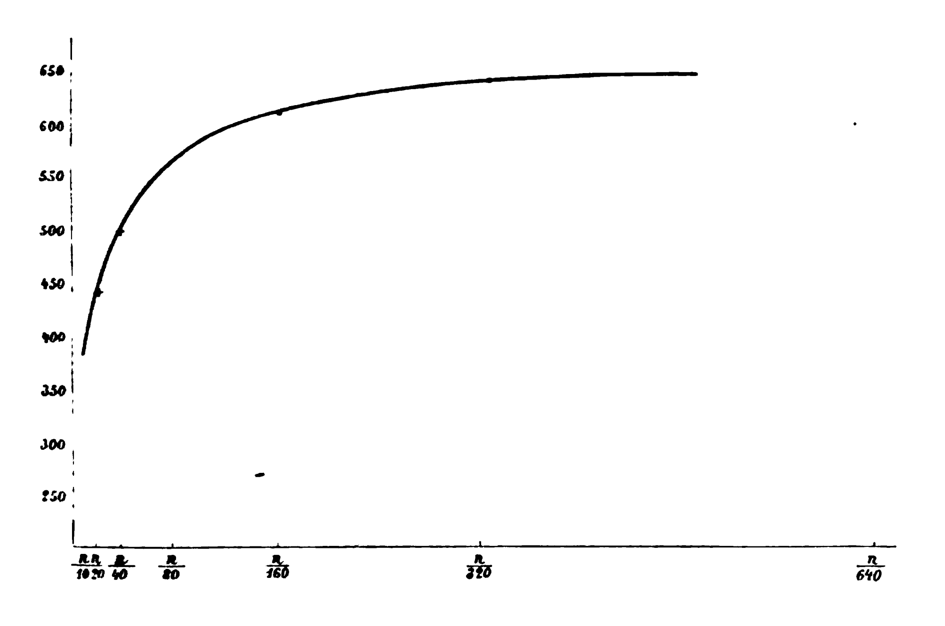



Fig. 4.

Darauf wurde der Versuch bei 0° mit Erfolg durchgeführt. Es wurde eine abgewogene Menge des Trichlorids in sehr wenig Wasser von 0° gelöst, so weit verdünnt, daß die Lösung nach der Neutralisation mit carbonatfreier Natronlauge genau $\frac{n}{32}$ war. Nach dem Zufügen der genau äquivalenten Menge Natronlauge wurde die Leitfähigkeit gemessen.

0°.

| | Nach | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 20 Sek. | 1 Min. | 3 Min. | 6 Min. | 10 Min. | 15 Min. |
| Widerstand ....... | 317·5 | 324·2 | 331·2 | 336·8 | 338·3 | 339·7 |
| Spezifische Leitfähigkeit ....... | 0·00315 | 0·00308 | 0·00301 | 0·00296 | 0·00295 | 0·00294 |

Die spezifische Leitfähigkeit als Ordinaten, die Minuten als Abszissen in ein Koordinatensystem eingetragen, geben folgende Kurve:

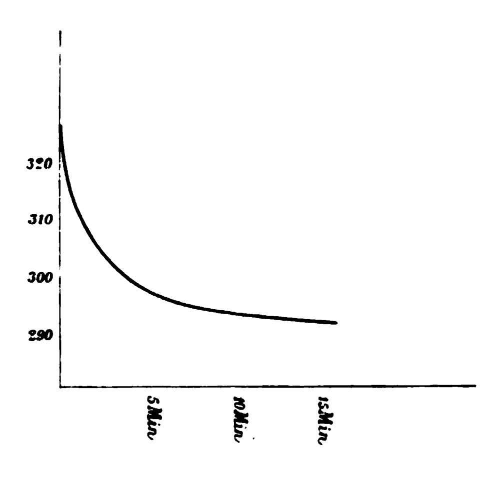



Fig. 5.

Wir sehen, daß hier die Umlagerung tatsächlich mit meßbarer Geschwindigkeit verläuft; immerhin aber bleibt diese so groß, daß man nur den letzten Teil der Kurve, die uns das Verhältnis Leitfähigkeit/Zeit während des ganzen Verlaufes der Umlagerung ausdrücken würde, wirklich messen kann. Ähnliche Verhältnisse sind von Hantzsch an anderen Farbstoffen beobachtet worden.

Gerade dieses Verhalten setzt uns in den Stand, die Frage zu entscheiden, ob die Salze chinoide Bindung oder den Trimethylenring im Molekül haben. Es ist leicht einzusehen, daß die Möglichkeit einer solchen Umlagerung nur durch die Annahme der chinoiden respektive Brückenbindung erklärt werden kann. Ein Salz mit der ringförmigen Bindung müßte mit Kali eine Ammoniumbase oder ein tertiäres Amin geben und die Leitfähigkeit müßte vom ersten Augenblick an konstant sein. Doch läßt sich mit Rücksicht auf die sehr große Umlagerungsgeschwindigkeit und die daraus erwachsende Schwierigkeit der Messungen ein absolut sicherer Schluß nicht ziehen.

---

Zum Schlusse sei es mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, den Professoren Herrn Hofrat Dr. Lieben, Herrn Prof. Dr. Exner, Herrn Prof. Dr. C. Pomeranz und Dr. Haschek, für das Interesse, das sie der Arbeit entgegengebracht haben, sowie für die hilfreichen Ratschläge bestens zu danken.

# Über den Einfluß der aktiven Atomgruppen in den Textilfasern auf das Zustandekommen von Färbungen

von

W. Suida.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Jänner 1905.)

Bei der vorliegenden Arbeit wurde ich von der einfachen Überlegung geleitet, daß beim Zustandekommen von Färbungen der textilen Fasern nicht nur die Farbstoffe, sondern auch die Fasern selbst mitwirken müssen, daß also bei mechanischen Färbevorgängen die physikalische Beschaffenheit, beziehungsweise die Struktur, bei chemischen Färbevorgängen indes die akiven Atomgruppen der Fasern von Einfluß sein müssen.

Solche Überlegungen leiteten schon viele meiner Fachgenossen bei ihren die Aufklärung der Färbereivorgänge bezweckenden Arbeiten.

Es sind hier besonders die Publikationen von Kuhlmann,[1] Schützenberger,[2] Vignon,[3] C. O. Weber,[4] E. Reisse,[5] E. Knecht,[6] Richard,[7] C. Schoen,[8]

---

[1] Compt. rend., *52*, 173, 711; *53*, 900, 950.
[2] Traité des mat. color., I., 185 ff.
[3] Compt. rend., *110*, I., 286, 909; *112*, 487, 580, 623.
[4] Dingl. pol. J., *283*, 158, 183; *289*, 160, 186.
[5] Lehne's Färberzeitung, 1894/95, 330, 351.
[6] Ber., 1889, 1120.
[7] Chem. Zeitg., 1888, 1378.
[8] Lehne's Färberzeitung, 1892/93, 152.

v. Georgievics,[1] R. Wollfenstein und G. Bumcke,[2] R. Gnehm,[3] E. Rötheli,[4] A. Binz und G. Schroeter[5] und von H. Pauly und A. Binz[6] zu nennen, in welchen die chemischen Eigenschaften der Textilfasern und deren Beziehungen zum Färbereivorgange studiert oder diskutiert werden.

Es schien mir nun insbesondere von Interesse die Frage zu studieren, inwieweit die aktiven Atomgruppen der Textilfasern bei den Färbevorgängen eine Rolle spielen. Diese Frage konnte zunächst dadurch gelöst werden, daß man ohne Veränderung der Struktur der Fasern deren aktive Atomgruppen inaktiv zu gestalten suchte. Waren dann chemische Vorgänge beim Färben maßgebend, so durften die Fasern mit inaktiv gestalteten Atomgruppen nicht mehr angefärbt werden; trat jedoch hiebei eine gleiche Färbung wie bei nicht veränderten Fasern ein, so waren wohl nur physikalische Vorgänge als Ursachen der Färbung anzusehen.

Bei der Durchführung dieser Versuche bin ich zu ganz bestimmten Resultaten gelangt, welche meine Ansichten über die Verschiedenheit der Färbevorgänge, wie ich sie in meiner letzten Arbeit[7] skizziert habe, vollkommen bekräftigen.

Zu den im nachstehenden beschriebenen Versuchen wurden immer ein und dasselbe Baumwollgarn (mit 0·18% Asche) und Schafwollgarn und ein und dieselbe Rohseide verwendet. Die Baumwolle und die Schafwolle waren gänzlich entfettet und appreturfrei, die Seide war mit Marseiller Seife entbastet und in destilliertem Wasser gänzlich rein gewaschen worden.

Die Ausfärbungen wurden alle in ganz gleicher Weise unter Verwendung von destilliertem Wasser mit ausgesucht reinen Farbstoffen in gleicher Verdünnung und in gleicher

---

1 Mitteilungen des k. k. Technologischen Gewerbemuseums 1894.

2 Ber., *32*, 2493; *34*, 2415.

3 Lehne's Färberzeitung, 1894/95, 361; 1895, 50; 1897, 119.

4 Inaugural-Dissertation, Zürich 1898.

5 Ber. 1903, 3014.

6 Zeitschr. f. Farben- u. Textilindustrie, III., Heft 20.

7 Sitzungsberichte der k. Akademie der Wissenschaften in Wien. Mathem.-naturw. Klasse; Bd. CXIII, Abt. IIb. Juli 1904. — Monatsh. f. Chem. *25*, 1107.

Zeitdauer ($^1/_4$ Stunde lang für Schafwolle bei etwa 80 bis 90°, bei Seide bei 60 bis 70°, bei Baumwolle, wenn nicht anders angegeben, kalt während 3 bis 5 Stunden), jedenfalls aber bei Vergleichsfärbungen stets unter genau den gleichen Bedingungen ausgeführt.

Endlich wurden die irgendwie behandelten Fasern stets schließlich in destilliertem Wasser so lange gewaschen, bis die Waschwässer nachweislich chemisch rein oder farblos waren.

## Baumwolle.

Unter Zugrundelegung der Anschauung, daß die Zellulose ein Anhydridalkohol sei, können als aktive Gruppen wohl nur die Alkoholhydroxyle angesehen werden. Es erschien nicht ausgeschlossen, daß diese Hydroxylgruppen infolge ihrer größeren Anzahl und der Anwesenheit von anders gebundenen Sauerstoffatomen im Zellulosemolekül einen schwach sauren Charakter tragen, um so mehr als ja die Bildung von labilen Alkaliverbindungen (allerdings wahrscheinlich unter teilweiser Hydrolyse) der Zellulose bekannt ist und letztere als Kohlehydrat vielleicht auch den Saccharaten analoge Verbindungen einzugehen vermag.

Waren nun diese Hydroxylgruppen aktive Gruppen im Sinne meiner eingangs gemachten Annahme, so konnten sie durch Acylierung, beziehungsweise Alkylierung inaktiv gemacht werden. Die Nitrozellulosen sind ja zunächst als acylierte Hydrozellulosen anzusehen. In der Literatur finden sich ferner eine Tri- und eine Pentaacetylzellulose [1] beschrieben; diese Körper sind indes strukturlos und kommen, obzwar ich sie auch dargestellt und gegenüber Farbstoffen geprüft habe, hier nicht in Betracht.

Versuche, die Zellulose durch Behandeln mit Acetylchlorid am Wasserbade oder mit Benzoylchlorid allein oder mit Natronlauge oder Pyridin zu acylieren, führten zu Produkten mit unveränderter Struktur, welche wohl bis

---

[1] Nach dem D. R. P. Nr. 152432 von A. Wagner nehmen Fäden aus Zelluloseacetat beim Färben keine Farbe auf.



nahezu einen Säurerest pro Molekül Zellulose (auf $C_6H_{10}O_5$ berechnet) aufgenommen hatten, was durch Verseifung mit alkoholischem Kali und Zurücktitrieren, beziehungsweise Abscheiden der Säure konstatiert werden konnte. Indes schien hiebei immer die Faser mehr oder weniger in eine Hydrozellulose übergeführt worden zu sein, da die Festigkeit derselben stark gelitten hatte.

Noch schlechter fielen die Versuche aus, Baumwolle in Gegenwart von Säuren zu alkylieren; stets zerfiel schon nach kurzer Einwirkungsdauer der Reagenzien die Faser.

Sowohl die teilweise acetylierten oder benzoylierten Baumwollen als auch die bei der Alkylierung (mit Alkohol und etwas Schwefelsäure) erhalten gebliebenen Faserreste sowie die mit Dimethylsulfat und Lauge behandelte Baumwolle, endlich ebenso die Schießbaumwolle (mit 12·1 % Stickstoff)[1] zeigten bei den parallel mit nicht behandelter Baumwolle ausgeführten Färbeversuchen mit Fuchsin, Kristallviolett, Bordeaux extra (direkter Baumwollfarbstoff von den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Comp. in Elberfeld) und Azofuchsin (saurer Azofarbstoff) genau das gleiche Verhalten. Die mit den drei erstgenannten Farbstoffen erzielten Färbungen waren vollkommen gleich; Azofuchsin hatte in keinem Falle die Faser angefärbt.

Zu diesen Färbeversuchen will ich bemerken, daß zahlreiche Versuche mit Zellulosen ergeben haben, daß diese Faser beim kalten Färben im vollkommen neutralen Bade sehr bedeutende Mengen der basischen Farbstoffe aufzunehmen im stande ist. Wäscht man dann die so gefärbte Baumwolle mit kaltem destilliertem Wasser ohne die Faser zu drücken oder zu reiben, so bleibt endlich das Waschwasser vollkommen farblos, trotzdem die Faser noch intensiv gefärbt erscheint; es diffundiert also kein Farbstoff mehr aus dem Innern der Faser in das diese umgebende reine Wasser. Preßt oder drückt man dann die Faser, so geht wieder Farbstoff aus

---

[1] Entgegen den Versuchen von Kuhlmann fand ich, daß die Schießbaumwolle unter den von mir eingehaltenen Bedingungen sich den Färbestoffen gegenüber nicht anders verhielt als gewöhnliche Baumwolle.

der Faser in die Flüssigkeit in Form einer durch sehr feine feste gefärbte Partikelchen bewirkten Suspension. Unter dem Mikroskop betrachtet, sieht man in einem Tropfen der farblosen Flüssigkeit in der Tat zahlreiche gefärbte Partikelchen schwimmen.

Herr Professor Dr. F. Ritter von Höhnel hatte die Güte, solche auf gewöhnlicher und auf benzoylierter Baumwolle erzeugte Färbungen neben mit verschiedenen direkten Baumwollfarbstoffen gefärbten Baumwollgarnen mikroskopisch zu untersuchen. Er teilte mir folgenden Befund mit:

»Die mit Parafuchsin, Kristallviolett, Methylenblau, Kongorot, Benzopurpurin, Bordeaux extra, Diaminreinblau, Diamineralbraun oder Columbiaschwarz gefärbten, benzoylierten oder nicht benzoylierten Baumwollproben zeigten, unter dem Mikroskope betrachtet, keinerlei verschiedenes Aussehen. Überall und besonders deutlich bei den dunklen Färbungen zeigte sich die Faser mit dem Farbstoff gleichmäßig inbibiert; die vorhandenen Eiweißpartikelchen im Zellumen waren kräftig angefärbt und außen an der Zellwand befanden sich stellenweise schollenartige Gebilde, welche stark gefärbt waren und wohl nur als lokale Farbstoffniederschläge angesehen werden können.«

Die durch Reiben oder Auspressen entfernbaren, gefärbten Teilchen sind also nicht gefärbte Teile der Baumwollfaser, es sind Farbstoffteilchen.

Dieses eigentümliche Verhalten der Baumwollfaser, gleichgültig, ob mit mehr oder weniger inaktivierten Hydroxylgruppen, gegenüber den basischen Farbstoffen ließ vermuten, daß hier der Färbevorgang auf einer Dissoziation des Farbstoffmoleküls, bewirkt durch die Faser, beruhe.

Um mich hievon noch besser zu überzeugen, versuchte ich mit Baumwolle, welche nur kaum nachweisbare Spuren von Chlor enthielt, Fuchsinlösung zu entfärben, indem ich in eine verdünnte Fuchsinlösung so lange frische Baumwolle einlegte, bis die Flüssigkeit farblos erschien. Dies gelang mir in der Tat ziemlich rasch ohne besonderen Aufwand an Baumwolle. Die dann abgegossene Flüssigkeit zeigte nach einigem Einengen am Wasserbade bei vollkommener Neu-

tralität eine kräftige Chlorreaktion. Es lag also möglicherweise ein analoger Vorgang wie bei der Stärke oder den Silikaten vor. Die letztgenannten gefärbten Materialien geben aber beim Extrahieren mit Alkohol, gleichwie mit basischen Farbstoffen gefärbte Schafwolle, ihre Färbung nur zum geringen Teile ab, während die analog gefärbten Baumwollen in kurzer Zeit ihre Färbung vollständig verlieren. Der Vorgang der Färbung von Baumwolle mit basischen Farbstoffen ist also anders zu deuten, als jener der Färbung von Stärke, Silikaten oder Schafwolle mit den gleichen Farbstoffen.

Wie Baumwolle energisch als Katalysator wirken kann, habe ich an den Versuchen, dieselbe nach Schotten-Baumann zu benzoylieren, beobachtet. Gleiche Mengen Benzoylchlorid und Natronlauge wurden in Flaschen zusammengebracht. Zu einer Probe wurde gut genäßte Baumwolle hinzugefügt. Beide Proben wurden dann geschüttelt. In der Probe mit Baumwolle verschwand beim ersten Schütteln sofort das Benzoylchlorid, nach kurzer Zeit (wenigen Minuten) schwoll die Faser scheinbar auf, die Flüssigkeit trübte sich immer mehr und nach etwa einer Viertelstunde war der ganze Flascheninhalt zu einem dicken Brei geworden, der auf Grund der Untersuchung aus unveränderter Baumwolle, Chlornatriumlösung und Benzoësäure bestand. Die Parallelprobe ohne Baumwolle hatte sich in der gleichen Zeit nahezu gar nicht verändert. Es war im wesentlichen unverändertes Benzoylchlorid und Natronlauge vorhanden.

Ich glaube wohl nicht fehl zu gehen, wenn ich die Wirkung der Baumwolle auf basische Farbstoffe in ähnlicher Weise deute und annehme, daß hiebei eine Zerlegung des Farbstoffes (vielleicht innerhalb der Faser) in Farbbase und Säure stattfindet, wobei letztere wieder an Aschenbestandteile der Faser gebunden wird.

Auffällig ist es ferner, daß nach dem mikroskopischen Befunde ein Unterschied zwischen den basischen und den direkten Baumwollfarbstoffen nicht wahrgenommen werden kann.

Die Hydroxylgruppen der Zellulose sind also sehr wenig aktive Gruppen, ihre teilweise Absättigung mit Säure- oder

Alkylresten bewirkt keinerlei Änderung im Färbevermögen der Zellulose.

Da ferner bei den meisten ausgeführten Versuchen die Struktur der Faser erhalten geblieben ist, weil endlich das Färbevermögen der gewöhnlichen Baumwolle sowie die Echtheit der erzielten direkten Färbungen, wie bekannt, sehr gering sind, so kann der Färbevorgang bei der Zellulose wohl größtenteils durch Dissoziationsvorgänge, Adsorptionserscheinungen, Kapillaritätswirkungen oder Lösungserscheinungen, kurz auf physikalischen Ursachen beruhen und dürften chemische Beziehungen, wenn solche stattfinden, nur in untergeordneter Weise statthaben. Im wesentlichen stimmt also das Ergebnis der Versuche mit Baumwolle mit den Ansichten von C. O. Weber überein.

## Schafwolle.

Aus den Arbeiten von P. Richard, Bentz und Farell,[1] C. Schoen, E. Knecht und Binz und seinen Mitarbeitern geht hervor, daß die Schafwolle nicht nur diazotierbare Amidogruppen, sondern auch Hydroxylgruppen phenolartiger Natur enthalten dürften, ja daß sie direkt als Amidokarbonsäure angesprochen wird.

Da die Schafwolle alkalischen Mitteln gegenüber sehr empfindlich ist, war zum Zwecke der Inaktivmachung der aktiven Amido- und Hydroxylgruppen die Verwendung von alkalischen Mitteln nicht ratsam.

Deshalb versuchte ich zunächst die Acylierung der Schafwolle, dann aber, als ich durch dieselbe ganz positive Resultate erhielt, auch die Alkylierung in saurer oder neutraler Flüssigkeit.

Die Einwirkung von Acetylchlorid auf die Schafwolle wurde in verschiedenen Zeiten und bei verschiedenen Temperaturen vorgenommen und stets nahezu das gleiche Resultat erhalten. So wurde Wolle mit überschüssigem Acetylchlorid einmal nur eine Viertelstunde, dann andere Male während 3 und 5 Stunden am Wasserbade erhitzt. Stets trat anfangs

[1] Journ. of chemical society, 1897, 405.

eine recht deutliche Chlorwasserstoffentwicklung ein. Sorgt man hier dafür, daß der Chlorwasserstoff rasch entweichen kann (durch ein kurzes, auf dem Kochkolben aufgesetztes Rohr), so erhält man sofort gute Resultate, während bei Benützung eines längeren Rückflußkühlers für die Kondensation des Acetylchlorids wohl noch deutliche, indes nicht so schöne Ergebnisse erhalten werden. Endlich wurde Wolle in Acetylchlorid eingelegt und bei gewöhnlicher Temperatur über Nacht darin belassen.

Die so mit Acetychlorid behandelte Wolle wurde dann abgepreßt, in Alkohol gelegt, um das noch aufgesaugte Chlorid zu zerstören und endlich in destilliertem Wasser so lange gewaschen, bis das Waschwasser weder saure Reaktion ergab, noch in demselben Chlor nachweisbar war.

Die dann an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete, behandelte Wolle wurde nun parallel mit nicht behandelter Wolle in ganz gleicher Weise in neutraler Fuchsinlösung, Kristallviolettlösung und Azofuchsinlösung eine Viertelstunde lang bei etwa 80° ausgefärbt, endlich so lange mit warmem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser auch beim Pressen oder Reiben der Wolle farblos blieb.

Das Resultat war folgendes:

| | Nicht behandelte Wolle: | Behandelte Wolle: |
|---|---|---|
| Fuchsin ........ | stark gefärbt | nahezu gar nicht gefärbt |
| Kristallviolett .... | stark gefärbt | nahezu gar nicht gefärbt |
| Azofuchsin .... | blaßrot gefärbt | intensiv fuchsinrot gefärbt |

Das gleiche Resultat erzielt man durch Behandlung der Schafwolle mit Essigsäureanhydrid unter Erwärmen am Wasserbade während einer Stunde und gründliches Waschen der behandelten Faser.

Benzoylchlorid hingegen gab mit Schafwolle bei direkter Behandlung oder Behandlung in Gegenwart von kohlensaurem Natron, Waschen des Materials in Alkohol und Äther, dann

mit Wasser beim folgenden Färben nur eine stellenweise farblose, stellenweise gefärbte Faser.

Dagegen erhielt ich bei der Alkylierung der Schafwolle durch Behandlung derselben mit absolutem Alkohol und etwas konzentrierter Schwefelsäure wieder ganz ausgezeichnete Resultate. Es wurden zwei Proben Schafwolle genommen, die eine während einer Stunde mit etwa 200 *cm*³ Alkohol und 1 *cm*³ Schwefelsäure von 66° Bé., die andere mit 200 *cm*³ destilliertem Wasser und 1 *cm*³ derselben Schwefelsäure versetzt und dann beide Proben in den Flüssigkeiten am Wasserbade während einer Stunde erwärmt. Die Proben wurden hierauf mit destilliertem Wasser bis zum Aufhören der Schwefelsäurereaktion und der sauren Reaktion überhaupt gewaschen und wieder in den neutralen Bädern von Fuchsin, Kristallviolett und Azofuchsin, u. zw. parallel mit gar nicht vorbehandelter Schafwolle gefärbt, endlich heiß gewaschen, bis das Waschwasser wieder farblos erschien. Die Resultate waren nachstehende:

| | Ursprüngliche Wolle | Mit wässriger Schwefelsäure behandelte Wolle | Mit alkoholischer Schwefelsäure behandelte Wolle |
|---|---|---|---|
| Fuchsin .... | stark gefärbt | stark gefärbt | farblos |
| Kristallviolett | » | » | » |
| Azofuchsin .. | blaßrot gefärbt | intensiv rot gefärbt | intensiv fuchsinrot gefärbt |

Ein anderer Versuch der Alkylierung von Schafwolle wurde mit Äthylbromid ausgeführt. Die Wolle wurde mit dem Halogenalkyl während zwei Stunden am Wasserbade erwärmt, dann abgepreßt, gut mit Alkohol, dann mit Wasser gewaschen. Die so behandelte Wolle ergab beim Färben mit den wiederholt genannten basischen und sauren Farbstoffen in neutraler Lösung genau die Färbungen, wie sie die nicht behandelte Wolle zeigt.

Demnach war die Art der Alkylierung ebenfalls von Einfluß auf das Anfärbevermögen der Schafwolle. Obzwar ich bis jetzt den effektiven Nachweis der Alkylierung durch Bestimmung der Alkylgruppen, beziehungsweise der Alkoxylgruppen nicht durchgeführt habe, könnte man doch mit einiger

Berechtigung voraussetzen, daß bei beiderlei Alkylierungsversuchen tatsächlich Alkyle in das Molekül der Wolle eingetreten sind. Die erstere Methode führt aber meist nur zur Veresterung von Karboxylgruppen, die zweite dagegen nur zur Alkylierung von Amidogruppen.

Die Alkylierung von Amidogruppen liefert aber in der Regel Substanzen, welche keineswegs einen geringeren basischen Charakter besitzen als die Ausgangsprodukte. Eine Alkylierung der basischen Gruppen der Wolle muß also ein Produkt mit keinem geringeren basischen Charakter ergeben, welches sich naturgemäß analog der ursprünglichen Wollfaser gegenüber den Farbstoffen verhalten wird.

Hingegen werden Karboxylgruppen oder Hydroxylgruppen durch Einführung von Alkylen und endlich auch Hydroxyle und Amidogruppen durch Acylierung inaktiv gemacht.

Man hätte es demnach in der Hand, je nach den Versuchsbedingungen Wolle in eine ausschließlich saure oder ausschließlich basische Substanz zu verwandeln.

Die auf verschiedene Art acetylierte Schafwolle wurde im ungefärbten Zustande einer Verseifung unterworfen. Alkoholische Kalilauge führte hier insofern nicht zum gewünschten Ziele, als durch dieses Mittel die Wolle insbesondere beim darauffolgenden Waschen mit Wasser sich größtenteils auflöste.

Dagegen gelang die Verseifung vollkommen, als die acetylierte Schafwolle mit einer schwachen Lösung von kohlensaurem Ammoniak am Wasserbade während einer Stunde erwärmt wurde.

Die Wolle hatte unter diesen Umständen gar nicht gelitten und besaß unter dem Mikroskope betrachtet ihr normales charakteristisches Aussehen. Sie wurde gründlich mit destilliertem Wasser gewaschen, dann abgepreßt, an der Luft getrocknet und schließlich wieder in ganz gleicher, schon beschriebener Weise im neutralen Bade mit Fuchsin, Kristallviolett oder Azofuchsin ausgefärbt. Das Resultat war überraschend: Die Färbungen waren jenen der ursprünglichen gar nicht irgendwie behandelten Wollfaser vollkommen gleich.

Durch Verseifung wurden also die Acetylgruppen entfernt und es war die ursprüngliche Faser mit all ihren Eigenschaften zurückerhalten worden.

In ganz analoger Weise gelang auch die Wiederaktivierung jener Wolle, welche mit Alkohol und Schwefelsäure behandelt worden war. Die hier erzielten Färbeproben waren ebenfalls vollkommen jenen gleich, welche mit der ursprünglichen gar nicht behandelten Wolle erzielt wurden.

Daß auch die Verseifung der alkylierten Wolle gelang, könnte schließen lassen, daß eine Veresterung von Karboxylgruppen stattgefunden hatte; denn Alkoxylgruppen oder alkylierte Amidogruppen lassen sich unter gewöhnlichen Umständen durch ein so schwaches Mittel, wie das verwendete, nicht spalten.

Wenn nun die merkwürdige Inaktivmachung der aktiven Atomgruppen der Schafwolle durch Acylierungs- und ein gewisses Alkylierungsmittel es wahrscheinlich machen, daß Acylierungen und Alkylierungen eingetreten sind, so ist es anderseits nicht ausgeschlossen, daß die Inaktivmachung der aktiven Gruppen auch auf dem Wege der Anhydrisierung erfolgen kann. Tatsächlich wirken ja alle die Mittel, die zum Ziele geführt haben, auch wasserentziehend. Das später zu beschreibende Verhalten der Seide sowie die Tatsache, daß die Wirkung der bei der Acetylierung mit Acetylchlorid entstehenden Salzsäure eine ungünstige zu sein scheint, läßt wohl vermuten, daß Acylierungen vor sich gehen. Die beste Antwort erhält man nun, wenn man beim Acylieren sowohl Anhydrisierung als Acylierung, beim Alkylieren mit Alkohol und Schwefelsäure nur Anhydrisierung annimmt. Dann löst in allen Fällen ein alkalisches Mittel die die Aktivität verhindernden Umstände und gestaltet aus der inaktiven Faser wieder die ursprüngliche aktive zurück.

Um dem Einwand zu begegnen, die mit Acylierungs- oder Alkylierungsmitteln behandelten Schafwollen könnten eine durch Kontraktion oder sonstwie veränderte strukturelle Beschaffenheit zeigen, durch welche sich das veränderte Verhalten gegen Farbstoffe erklären ließe, habe ich Herrn Professor F. Ritter v. Höhnel ersucht, auch die so behandelten Wollen

einer vergleichenden mikroskopischen Prüfung mit ursprünglicher Schafwolle zu unterziehen. Er teilte mir nun mit, daß absolut kein Unterschied zwischen den ihm übergebenen Wollproben aufgefunden werden konnte.

Wie man aus dem Vorhergesagten entnehmen kann, verliert die Schafwolle bei der Behandlung mit den genannten Acylierungs- und Alkylierungsmitteln die Fähigkeit, von basischen Farbstoffen im neutralen Bade angefärbt zu werden; dagegen gewinnt hiedurch die Wolle die Eigenschaft, saure Farbstoffe (Azofuchsin B = Natriumsalz der Toluidin-azo-1·8-dioxynaphtalin-4-sulfosäure) aus neutraler Lösung sehr kräftig anzuziehen und festzuhalten. Dieses Verhalten der behandelten Schafwolle konnte verschiedene Ursachen haben. Entweder der Farbstoff enthielt kohlensaures Natron, welches verseifend wirkte,[1] oder das Natriumsalz der Farbstoffsulfosäure setzte sich direkt mit den Acetylgruppen der acylierten Wolle um, oder endlich die Wolle hatte bei den Behandlungen Säure gebunden (durch die basischen Atomgruppen), welche mit Alkohol oder Wasser nicht entfernt werden konnte und die beim Färben die doppelte Umsetzung mit dem Natriumsalz der Farbstoffsulfosäure, d. h. die Färbung der Wolle bedingte. Die letztere Annahme ist wohl die wahrscheinlichste; sie wird durch den Umstand unterstützt, daß behandelte, dann wieder mit Ammonkarbonat verseifte Schafwolle nach dem gründlichen Waschen mit Wasser im neutralen Bade von Azofuchsin nur schlecht angefärbt wird, insbesondere aber dadurch, daß mit wässriger Schwefelsäure behandelte Wolle nach dem gründlichen Waschen mit Wasser sich im neutralen Bade von Azofuchsin ebenfalls kräftig anfärbt.

Die Diskussion der mit Schafwolle erhaltenen Versuchsresultate führt also zu dem Schlusse, daß hier der Färbevorgang im Gegensatze zu den für Baumwolle wahrscheinlich gemachten Verhältnissen im wesentlichen auf chemischen Ursachen beruht, denn die basischen Farbstoffe benötigen der intakten sauren Atomgruppen der Schafwolle, die sauren Farbstoffe

---

[1] Das verwendete Azofuchsin enthielt keine Spur von freiem oder kohlensaurem Alkali.

einer salzartigen Bindung der basischen Atomgruppen der Wolle, um die Faser im neutralen Bade entsprechend anzufärben.

## Seide.

Auch die Seide wird als eine Amidosäure aufgefaßt. P. Richard[1] hat durch Diazotieren der Seide und Kombination mit Phenolen verschiedene Farben erhalten, also eine freie Amidogruppe nachgewiesen. Anderseits konnte auch Seide durch Einlegen in die Lösungen von Diazokörpern gefärbt werden. F. W. Richardson[2] endlich sieht das Fibroin der Seide als das Anhydrid einer Amidosäure an. Reisse und auch Rötheli betonen speziell den stärker sauren Charakter der Seide.

Es mußten demnach bei der Seide dieselben Verhältnisse vorausgesetzt werden wie bei der Schafwolle. Um so überraschter war ich, als alle Versuche, die mit Seife entschälte und sorgfältig gewaschene und getrocknete Seide zu acetylieren, scheiterten, d. h. daß die mit den Acetylierungsmitteln behandelte Seide ein gleiches Verhalten wie die nicht behandelte Seide gegenüber den basischen und sauren Farbstoffen zeigte. Es war gleichgültig, ob hier die Seide kurze Zeit oder mehrere Stunden mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid am Wasserbade behandelt wurde, stets erhielt ich das gleiche negative Resultat.

Hingegen gelangte ich sofort zu dem gewünschten Ergebnisse, als ich Seide in ganz gleicher Weise wie bei der Schafwolle mit Alkohol und Schwefelsäure am Wasserbade eine Stunde lang erwärmte. Die gründlich gewaschene Faser färbte sich in den neutralen Bädern (im Vergleiche mit der nicht behandelten Seide)

| | Ursprüngliche Seide | Mit Alkohol und Schwefelsäure behandelte Seide |
|---|---|---|
| von Fuchsin ..... | intensiv rot | ganz blaßrosa |
| » Kristallviolett. | intensiv violett | ganz blaßviolett |
| » Azofuchsin... | blaßrosa | intensiv fuchsinrot |

an.

---

[1] l. c.

[2] Journ. Soc. Chem. Industry 1893, 426.

Auch bei der Seide konnte wie bei der Wolle ein verändertes Verhalten der mit Bromäthyl mehrere Stunden am Wasserbade erwärmten Faser beim Färben mit den schon wiederholt genannten Farbstoffen gegenüber nicht behandelter Seide nicht wahrgenommen werden, d. h. auch hier gelang die Inaktivierung von aktiven Gruppen durch die Einwirkung von Halogenalkyl nicht.

Dagegen konnte die inaktiv gemachte, mit Alkohol und Schwefelsäure behandelte Seide durch Erwärmen mit einer verdünnten Lösung von Ammoniumkarbonat wieder so verändert werden, daß sie sich gegenüber den Farbstoffen wie die ursprüngliche Seide verhielt.

Bezüglich der Ursachen der Inaktivmachung der Seidenfaser kann ich nur auf ähnliche Verhältnisse, wie sie bei der Wolle statthaben, schließen. Doch scheint hier die Alkylierung (Veresterung) entschieden in den Vordergrund zu treten, da die Acetylierungsmittel, welche ja auch kräftige wasserentziehende Mittel sind, auf die Seidenfaser ohne sichtbare Wirkung geblieben sind.

---

Faßt man die Ergebnisse dieser Untersuchung zusammen, so erscheint festgestellt, daß es gelingt, durch Inaktivmachung der aktiven sauren Atomgruppen in der Wolle und in der Seide ohne Veränderung der Struktur auf dem Wege der Einwirkung üblicher Acylierungs- oder Alkylierungsmittel diese Textilfasern derartig chemisch zu verändern, daß sie von basischen Farbstoffen im neutralen Bade fast gar nicht mehr angefärbt, von sauren Farbstoffen indes im neutralen Bade kräftig angefärbt werden. Bei Baumwolle konnte ein gleicher Erfolg in keinem Falle beobachtet werden.

Aus den den einzelnen Kapiteln angeschlossenen Erläuterungen kann man entnehmen, daß in den animalischen Fasern die aktiven sauren Atomgruppen die Farbbasen der basischen Farbstoffe chemisch binden; die basischen Atomgruppen dieser Fasern binden anderseits die Säure des basischen Farbstoffes, worin sie durch Aschenbestandteile der Fasern unterstützt werden.

Die basischen Atomgruppen der animalischen Fasern sind es auch, welche direkt Säuren zu binden und festzuhalten vermögen; durch diese Eigenschaft der basischen Atomgruppen werden die animalischen Fasern befähigt, saure Farbstoffe aus neutralen Bädern aufzunehmen, d. h. die Farbsäure gegen die vorher gebundene Säure auszutauschen.

Die mitgeteilten Ergebnisse der Versuche mit animalischen Fasern sprechen also deutlich für einen chemischen Vorgang bei der Färberei dieser Fasern.

Bei der Baumwolle muß jedoch der Färbevorgang wegen dem Mangel an aktiven Gruppen als eine mehr physikalische Erscheinung aufgefaßt werden.

Es ist nun von besonderem Interesse, das Verhalten von Salzen, insbesondere von Aluminium-, Eisen-, Chrom-, Zinn-, Kupfer- u. s. w.-verbindungen auf Grund dieser gefestigteren Anschauungen gegenüber den Textilfasern zu untersuchen.

Herr P. Gelmo hat auf meine Veranlassung diesen Gegenstand zur Bearbeitung übernommen und hofft in Kürze über die Ergebnisse der Untersuchung berichten zu können. Er und Herr R. Doht haben mich bei der Ausführung dieser Untersuchung eifrigst unterstützt, wofür ich beiden Herren bestens danke.

---

# Über die Oxydation des Octoglykolisobutyrates

von

**Karl Lesch** und **Anton Michel.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Jänner 1905.)

Auf die Anregung des Herrn Hofrates Lieben unternahmen wir die interessante Aufgabe, neue Versuche über das Verhalten des Octoglykolisobutyrates bei Einwirkung von oxydierenden Agenzien anzustellen und die Oxydationsprodukte näher zu untersuchen.

Über den Octoglykolisobuttersäureester liegen folgende Angaben vor:

Lederer[1] erhielt durch Kondensation von Isobutyraldehyd mittels metallischen Natriums als Endprodukt nach Ätherzusatz, Waschen mit Wasser, Trocknen mit Natriumsulfat und Ätherabdestillieren eine bei 135 bis 137° sub 17 *mm* Druck siedende Hauptfraktion, die er als identisch nachwies mit dem von Brauchbar und Kohn[2] untersuchten Octoglykolisobutyrat.

Diese Autoren stellten bereits Untersuchungen an über die Oxydation des Esters $C_{12}H_{24}O_3$,

```
CH3                CH3                CH3
   \              /                  /
    CH.CHOH.C—CH2—O.CO.CH
   /              \                  \
CH3                CH3                CH3
```

[1] Monatshefte für Chemie, 1901, p. 536.

[2] Ebenda, 1898, p. 16.

und gelangten zu einem bei 138° (im Vakuum) siedenden Körper und einer bei 156 bis 160° sub 17 *mm* übergehenden Fraktion. Das niedriger siedende Oxydationsprodukt wurde von ihnen als

$$\begin{array}{ccccc} CH_3 & & CH_3 & & CH_3 \\ \diagdown & & \diagup & & \diagup \\ & CH.CO.C-CH_2-O.CO.CH & & & \\ \diagup & & \diagdown & & \diagdown \\ CH_3 & & CH_3 & & CH_3 \end{array}$$

betrachtet, welches sich bei der Verseifung mit Kalkwasser in ein präsumtives Ketol

$$\begin{array}{ccc} CH_3 & & CH_3 \\ \diagdown & & \diagup \\ & CH.CO.C-CH_2OH & \\ \diagup & & \diagdown \\ CH_3 & & CH_3 \end{array}$$

und Isobuttersäure spalten sollte. Letztere Säure wurde auch nachgewiesen.

Die Konstitution des höher siedenden Oxydationsproduktes wurde nicht völlig aufgeklärt; es ist nach Brauchbar und Kohn ein dickes farbloses Öl von schwachem Geruch und besitzt die elementare Zusammensetzung, in 100 Teilen gerechnet:

C.........60·77 und 61·32
H......... 9·48 » 9·41.

Durch Kochen dieses Produktes mit gesättigtem Kalkwasser wurde ein schwerlösliches Kalksalz erhalten, dessen Analyse für

C.........54·26 und 54·16
H........ 8·42 » 8·51
Ca........ 7·77 » 7·65; 7·44 und 7·40

ergab, Zahlen, welche deutlich für ein Molekül mit 12 Kohlenstoffatomen sprechen und tatsächlich mit den von der Formel $C_{12}H_{23}O_5Ca$ geforderten Werten übereinstimmen:

C 53·93, H 8·61, Ca 7·49.

Auch Lederer untersuchte die Oxydation des Esters.[1]

Aus den angeführten Untersuchungen läßt sich noch kein klarer Einblick in die Natur der Oxydationsprodukte des Esters $C_{12}H_{24}O_3$ gewinnen. Nur soviel hat sich ergeben, daß bei vorsichtiger Oxydation das Gerippe des Esters erhalten bleibt und das Produkt höchst wahrscheinlich auch wieder $C_{12}$ enthält.

## Darstellung des Octoglykolisobuttersäureesters nach Lederer.

Wir stellten nun aus Isobutyraldehyd, den wir durch Oxydation von käuflichem Isobutanol selbst bereiteten und

---

[1] A. Lederer hat seine Untersuchung über die Oxydation des Octoglykolisobutyrates $C_{12}H_{21}O_3$ nicht zu Ende geführt und aus diesem Grunde auch nicht veröffentlicht. Obwohl unfertig, bieten diese Versuche doch einiges Interesse und mögen daher so wie sie Lederer, als er im Jahre 1901 mein Laboratorium verließ, mir mitgeteilt hat, hier kurz angeführt werden.

40 *g* des durch Einwirkung von Natrium auf reinen Isobutyraldehyd dargestellten Octoglykolisobutyrates wurden in 3 *l* Wasser suspendiert und in diese Flüssigkeit eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von 29 *g* Kaliumpermanganat in 3 *l* Wasser eintropfen lassen, während zugleich durch ein Rührwerk umgerührt wurde. Nach eingetretener Entfärbung wurde der entstandene Braunstein abfiltriert, das Filtrat mit Soda übersättigt und ausgeäthert. In den Äther gingen etwa 50% des unverändert gebliebenen ursprünglichen Esters über, nebst etwas Diisopropylketon und einer geringen Menge der entstandenen und der Hauptmenge nach in der Sodalösung enthaltenen Säure.

Aus der Sodalösung konnte durch Ansäuern und Ausäthern eine unter 17 *mm* Druck bei 170° destillierende Säure als wasserhelle, zähe, fast geruchlose Flüssigkeit gewonnen werden, deren Analyse und Dampfdichte auf die Formel $C_{11}H_{20}O_4$ stimmte, während die Calciumbestimmung eines daraus bereiteten Calciumsalzes nicht mit dieser Formel in Einklang stand. Ebensowenig ließen sich die Resultate, die bei der Einwirkung von alkoholischem Kali (im Wasserbade) auf die vermeintliche Säure $C_{11}H_{20}O_4$ erhalten wurden, damit in Übereinstimmung bringen, denn durch diese Reaktion wurde einerseits Isobuttersäure, andrerseits eine feste kristallinische, bei 91 bis 92° schmelzende Säure $C_8H_{16}O_3$ erhalten, die dem Anschein nach mit der durch Oxydation von Isobutyraldol oder dem ihm entsprechenden Octoglykol entstehenden Oxysäure $(CH_3)_2CH.CHOH.C.(CH_3)_2COOH$ identisch ist. Daraus folgt mit vieler Wahrscheinlichkeit, daß das von Lederer aus Oktoglykolisobutyrat erhaltene Oxydationsprodukt der Formel $C_{12}H_{22}O_4$ entsprechen und daß die Annäherung an die Formel $C_{11}H_{20}O_4$ auf Rechnung einer Verunreinigung zu setzen sein dürfte.

Ad. Lieben.

durch Polymerisation gereinigt hatten, durch Einwirkung von metallischem Natrium den Ester her. Es wurden durch den Kühler kleine Stücke abgepreßten blanken Natriums in den mit dem Kühler verbundenen Kolben, in dem sich der Aldehyd befand, einfallen gelassen, wobei sich dieser unter Wasserstoffentwicklung allmählich zu einer farblosen öligen Flüssigkeit verdickte. Um die Luftfeuchtigkeit auszuschließen, wurde der Kühler mit einem Chlorcalciumrohr verbunden. Nach und nach wurde die Wasserstoffentwicklung schwächer und hörte schließlich ganz auf. Das Produkt, welches alkalisch reagierte, wurde bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion mit Wasser gewaschen, über entwässertem Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum destilliert. Sub 17 *mm* ging das Produkt bei 135° über; diese Temperatur entspricht dem von Lederer angegebenen Siedepunkt des Esters.

## Oxydation des Esters.

Wir oxydierten hierauf Quantitäten von 21·40 und 40 *g* Ester mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung, und zwar in folgenden Mengenverhältnissen in Grammen:

| | Ester | Wasser | $KMnO_4$ | $H_2SO_4$ |
|---|---|---|---|---|
| *A* ........ | 21 | $^1/_4$ *l* | 6·14 | 5·72 |
| *B* ........ | 40 | 1 *l* | 13 | 11·00 |
| *C* ........ | 40 | 600 *g* | 23·4 | 21·7 |

Bei diesen Versuchen floß das Oxydationsgemisch allmählich zu und die Flüssigkeit wurde durch ein Rührwerk in Bewegung erhalten. Der ausgeschiedene Braunstein wurde mit $SO_2$ in Lösung gebracht, die Flüssigkeit hierauf ausgeäthert und dann der Ätherauszug mit klarer Sodalösung gewaschen.

Der Sodaauszug ergab nach Ansäuern, Ätherausschütteln und Ätherabdestillieren saure Produkte, welche in geringer Menge vorhanden und zur Analyse nicht genügend rein waren, so daß die entstandenen Produkte nach den Analysenresultaten nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnten.

Von den neutralen Produkten wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand im Vakuum destilliert. Wir erhielten so neben einer Hauptmenge von unverändertem Ester kleinere

Fraktionen von etwas niedrigerem Siedepunkt als dem des Esters, die wir durch wiederholte Destillation im Vakuum zu reinigen suchten. Doch ergaben sich bei den Analysen keine unzweideutigen Resultate.

Es sei noch kurz das Produkt des Oxydationsversuches *C* erwähnt, das wir (nach Entfernung der sauren Produkte mit Sodalösung) als Vorlauf des dabei zurückgewonnenen Esters erhielten. Es ging sub 10 *mm* bei 92° über, war ölig, farblos und zeigte nach öfterer Destillation und Trocknung über Natriumsulfat die prozentische Zusammensetzung:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{11}H_{20}O_2$ |
|---|---|---|
| C ......... | 70·98 | 71·65 |
| H ......... | 11·35 | 10·96 |

Gefundener und berechneter Gehalt stimmen allerdings nicht genau überein, doch ist der Körper interessant, da er Brom addiert, also eine doppelte Bindung erhält.

## Bromierung.

1·5583 *g* Brom wurden in 74·9677 *g* gereinigtem, getrocknetem Chloroform zu 49·9 $cm^3$ Brom-Chloroformlösung gelöst. Von dieser Lösung wurden 15·2 $cm^3$ verbraucht, um 0·5223 *g* Substanz (vom Schmelzpunkt 92°) zu sättigen. Somit wurden 0·4746 *g* Brom verbraucht.

Berechnete Menge für 2 Bromatome auf $C_{11}H_{20}O_2$: 0·4542 *g* Brom.

Die Entstehung des Körpers $C_{11}H_{20}O_2$ wäre vielleicht so zu erklären: Wie unsere späteren an demselben Ester durchgeführten Oxydationsversuche gezeigt haben, entsteht bei der Oxydation ein Körper von der Formel $C_{12}H_{22}O_5$. Aus diesem könnte möglicherweise durch Kohlensäureabspaltung $C_{11}H_{22}O_3$ und durch Wasserabspaltung $C_{11}H_{20}O_2$ hervorgehen; ein Vorgang, der allerdings nicht sichergestellt ist, da auch die Verseifung des Körpers $C_{11}H_{20}O_2$, die wir mit alkoholischem Kali vornahmen, wohl Isobuttersäure lieferte, die wir mit Sicherheit durch ein Silbersalz nachwiesen, aber die Analysen auf den Alkohol $C_7H_{14}O$, der ja entstehen müßte, nicht stimmten.

Um neuerdings Oxydationen vornehmen zu können, stellten wir weitere Estermengen dar, und zwar nach Kirchbaum.[1]

## Darstellung des Octoglykolisobutyrates nach Kirchbaum.

96 *g* durch Polymerisation gereinigten Isobutyraldehydes wurden mit 128 *g* wasserfreier Pottasche durch 70 Stunden in einer dickwandigen Flasche, die mit einem eingeriebenen Glasstoppel verschlossen war, auf 65° erhitzt. Das Produkt wurde mit Äther versetzt, von der Pottasche abfiltriert und hierauf der Äther abdestilliert. Die Vakuumdestillation ergab einen Vorlauf von 112 bis 116° sub 20 *mm*, der nicht näher untersucht wurde, und eine bei 123° sub 14 *mm* übergehende Hauptfraktion in der Ausbeute von 62 *g*.

Bei einer Verbrennung ergaben 0·2303 *g* Substanz 0·5620 *g* $CO_2$ und 0·2321 *g* $H_2O$.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{12}H_{24}O_3$ |
|---|---|---|
| C | 66·55 | 66·66 |
| H | 11·20 | 11·22 |

### Oxydation.

Mit diesem Ester stellten wir folgenden Oxydationsversuch an:

62 *g* Ester wurden in 500 *g* Wasser suspendiert und eine Lösung von 37 *g* Kaliumpermanganat in $^1/_2$ *l* Wasser, angesäuert mit 33 *g* Schwefelsäure, unter ständigem Umrühren dazufließen gelassen. Zur völligen Entfärbung des Permanganates wurde das Gemisch noch mehrere Stunden auf der Schüttelmaschine geschüttelt, dann der Braunstein mit $SO_2$ in Lösung gebracht, die gesamte Flüssigkeit ausgeäthert, die ätherische Lösung mit klarer Sodalösung mehrere Male geschüttelt und die beiden Schichten getrennt.

[1] Monatshefte für Chemie, 1904, p. 249 ff.

### I. Ätherauszug.

Der Ätherauszug wurde mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert. Der Rückstand erwies sich bei der Vakuumdestillation neben einem unbedeutenden Vorlauf als Ester, was durch die Analysen sowie durch die Verseifung, die wir mit alkoholischem Kali vornahmen und bei der Octoglykol und Isobuttersäure mit hinreichender Annäherung der Werte gefunden wurde, bestätigt wird.

### II. Sodalösung.

Aus dieser gewannen wir durch Freimachen mit verdünnter Schwefelsäure, Ausäthern, Trocknen, Ätherabdunsten bei der Vakuumdestillation zwei Fraktionen:

1. Vorfraktion: Schmelzpunkt 65° sub 13 *mm*, von scharfem Geruch, in KOH löslich, wahrscheinlich Isobuttersäure.

2. Hauptfraktion: Schmelzpunkt 161° bei 13 *mm*, dickflüssig, in Sodalösung gut löslich. Die Verbrennungsanalysen, die untereinander gut übereinstimmten, wiesen auf eine unreine Substanz hin, da der Kohlenstoffgehalt gegen die durch die Salze gefundene Formel zu hoch war.

#### Calciumsalz.

Wir erhielten von 0·5256 *g* Salz 0·0577 *g* CaO, was einem Gehalt von 7·8% Ca entspricht.

Berechnet für $C_{12}H_{21}O_5$ ca: 7·54% Ca.

#### Silbersalz.

Das Silbersalz ergab für 0·7534 *g* Salz 0·2337 *g* = 31·02% Ag.

Berechnet für $C_{12}H_{21}O_5Ag$: 30·59% Ag.

Um zum reinen Körper $C_{12}H_{22}O_5$ zu gelangen, unternahmen wir einen neuen Oxydationsversuch.

## Darstellung und Analyse des Esters.

Das nach der oben erwähnten Methode Lederer's dargestellte Octoglykolisobutyrat zeigt folgende prozentische Zusammensetzung:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{12}H_{24}O_3$ |
|---|---|---|
| C ......... | 66·38 | 66·66 |
| H ......... | 11·29 | 11·22 |

## Oxydation.

Hiezu verwendeten wir 50 *g* Ester. Dieses Quantum wurde in einer starkwandigen Flasche mit einem Gemisch von 30 *g* Kaliumpermanganat und 27 *g* Schwefelsäure mit $1^1/_2$ *l* Wasser allmählich zusammengebracht und andauernd gegeschüttelt, bis die Färbung des Permanganates verschwunden war. Der Braunstein, der sich abgeschieden hatte, wurde mit $SO_2$ in Lösung gebracht, die ganze Flüssigkeit mit Soda übersättigt, das Mangancarbonat abfiltriert, das Filtrat mit Äther ausgeschüttelt und hierauf alkalische Lösung und Ätherauszug voneinander getrennt.

Vom Ätherauszuge wurde nach dem Trocknen der Äther abdestilliert; der Rückstand ergab, im Vakuum von 24 *mm* destilliert, den Siedepunkt 141°, welcher während der ganzen Destillation konstant blieb. Diese Temperatur entspricht dem Siedepunkt des Esters und auch der Geruch des Destillates war der bekannte des Esters.

Diesen zurückgewonnenen Ester oxydierten wir mit entsprechenden Mengen Permanganat und Schwefelsäure (wie oben erwähnt), bearbeiteten das Produkt in der oben beschriebenen Weise weiter und vereinigten die erhaltenen Fraktionen mit den korrespondierenden Mengen, die wir dabei erhalten hatten.

## Die Sodalösung.

Diese wurde auf dem Wasserbade eingeengt, dann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und diese sauer reagierende Flüssigkeit mit Wasserdampf destilliert.

Das saure Destillat wurde mit Soda alkalisch gemacht und eingeengt, dann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Das nach Abdunsten des Äthers resultierende, sauer reagierende Produkt zeigte den Siedepunkt 152 bis 154°

unter gewöhnlichem Druck und den charakteristischen Geruch der Isobuttersäure.

Diese ist somit als ein Produkt unseres Oxydationsversuches nachgewiesen.

Der Rückstand von der Wasserdampfdestillation, der sauer reagierte, wurde mit Äther ausgezogen, dieser Extrakt getrocknet und der Äther hierauf abgedunstet. Der Destillation im Vakuum unterworfen, resultierte nach einem unbedeutenden Vorlauf eine Fraktion 152° sub 10 *mm*, welche in der Vorlage alsbald zu weißen kompakten Kristallen erstarrte. Diese zeigten gereinigt den Schmelzpunkt 79° und folgende Zusammensetzung:

I. 0·2037 *g* Substanz ergaben 0·4390 *g* $CO_2$ und 0·1769 *g* $H_2O$.

II. 0·1985 *g* Substanz ergaben 0·4268 *g* $CO_2$ und 0·1656 *g* $H_2O$.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_{12}H_{22}O_5$ |
|---|---|---|---|
| | I | II | |
| C | 58·78 | 58·64 | 58·49 |
| H | 9·48 | 9·27 | 9·02 |

Es stimmen also sowohl diese Analysen als auch die der Salze auf den Körper von der Formel $C_{12}H_{22}O_5$.

Vergleicht man nun die von uns bei der Oxydation gefundenen Resultate mit denen, die Brauchbar und Kohn und Lederer gefunden haben, so wäre folgendes zu bemerken:

Das von Brauchbar und Kohn gefundene niedriger siedende Oxydationsprodukt (bei 138° im Vakuum) hat weder Lederer noch wir je erhalten. Man darf es für wahrscheinlich halten, daß dasselbe im wesentlichen unveränderter Ester $C_{12}H_{24}O_3$ war.

Was nun das von diesen Autoren gefundene höher siedende Oxydationsprodukt anbelangt (bei 156 bis 160° sub 17 *mm*), so dürfte dieses nicht $C_{12}H_{24}O_5$, sondern identisch mit unserem $C_{12}H_{22}O_5$ sein, auf welche Formel allerdings die von diesen Autoren gemachten Analysen nicht sonderlich stimmen, was aber auf eine Verunreinigung des Körpers zurückzuführen

wäre, da ja auch die Substanz nicht in Kristallen erhalten wurde.

Wahrscheinlich ist Lederer's Oxydationsprodukt nicht $C_{11}H_{20}O_4$, sondern $C_{12}H_{22}O_4$, wofür seine Verseifungsresultate entschieden sprechen.

Läßt man diese Vermutung gelten, so wäre der Körper $C_{12}H_{22}O_4$ als gemischtes Anhydrid von Isobuttersäure und von der dem Isobutyraldol und Octoglykol entsprechenden Oxysäure $C_8H_{16}O_3$ anzusehen und durch die Formel

$$(CH_3)_2CH.CHOH.C(CH_3)_2CO.O.CO.CH(CH_3)_2$$

auszudrücken, welche seine Entstehung durch Oxydation des Octoglykolisobutyrates und seine Spaltung durch Kochen mit Kali in Isobuttersäure und die Oxysäure,

$$(CH_3)_2CH.CHOH.C(CH_3)_2.COOH$$

in befriedigendster Weise erklärt. Daß der Körper $C_{12}H_{22}O_4$ auch Salze bilden kann, müßte auf sein alkoholisches OH zurückgeführt werden.

Daß Lederer durch Oxydation des Esters zu dem gemischten Anhydrid $C_{12}H_{22}O_4$ gelangen konnte, während wir einen Körper $C_{12}H_{22}O_5$ erhielten, steht nicht in unvereinbarem Widerspruch; denn da wir mit konzentrierteren Oxydationsflüssigkeiten gearbeitet haben, könnte sehr wohl die Oxydation weiter gegangen sein, könnte $C_{12}H_{22}O_5$ als

$$(CH_3)_2.COH.CHOH.C(CH_3)_2.CO.O.CO.CH(CH_3)_2$$

aufgefaßt werden. Auch bei diesem Körper wäre anzunehmen, daß der Säurecharakter an das alkoholische OH geknüpft ist.

Die bei der Oxydation des Esters erhaltene Säure $C_{12}H_{22}O_5$ (vom Schmelzpunkt 79°) wurde nunmehr einer Spaltung mit Kali unterworfen, um womöglich Produkte zu bekommen, die einen Schluß auf ihren molekularen Bau zulassen.

### Spaltung mittels wässeriger Kalilösung.

Zirka 3 *g* Säure (Schmelzpunkt 79°) wurden in etwas Wasser aufgenommen und mit einer Lösung von 3 *g* KOH in 120 *g* Wasser vermischt, wobei sich die Flüssigkeit nicht trübte.

Dann wurde durch $7^1/_2$ Stunden unter Rückfluß auf dem Ölbade (160°) gekocht.

Zur Neutralisation des überschüssigen Kalis wurde $CO_2$ eingeleitet und hierauf ausgeäthert, um ein eventuell entstandenes neutrales Produkt (Glykol) zu isolieren.

Nach dem Abdunsten des Äthers blieb jedoch kein Rückstand.

Octoglykol ist sonach als Verseifungsprodukt ausgeschlossen, daher das untersuchte Oxydationsprodukt kein methylmalonsaurer Octoglykolester

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!> CH.CH(OH).C \!\!\begin{matrix} \diagup CH_3 \\ - CH_2.O.CO.CH \\ \diagdown CH_3 \end{matrix}\!\! < \begin{matrix} CH_3 \\ CO.OH, \end{matrix}$$

noch überhaupt ein Octoglykolester sein kann.

Die verseifte Flüssigkeit, die gelb gefärbt war und alkalisch reagierte, wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert.

Nachdem wir vom getrockneten Ätherextrakt den Äther vorsichtig abgedunstet hatten, blieb ein gelbgefärbter Rückstand

Dieser wurde mit etwas Wasser verdünnt und mit Wasserdampf destilliert.

**Calciumsalz aus dem Wasserdampfdestillat.**

Das Destillat wurde mit Calciumcarbonat 4 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, filtriert, eingeengt und im Vakuum über Schwefelsäure auskristallisieren gelassen.

1·6707 *g* des luftrockenen Salzes ergaben, im kochenden Toluolbade getrocknet, einen Kristallwassergehalt von 0·4945 *g* = 29·6% aq.

Berechnet für $Ca(C_4H_7O_2)_2.5$ aq: 29.63% Wasser.

Hierauf wurde im Platintiegel auf dem Gebläse geglüht, bis das Gewicht sich konstant zeigte.

Es blieben 0·3065 *g* CaO zurück, welche einem Gehalt von 26·06% CaO (in Bezug auf das entwässerte Salz) gleichkommen.

Berechnet für $Ca(C_4H_7O_2)_2$ in 100 Teilen: 26·17 CaO.

### Rückstand der Wasserdampfdestillation.

Die sauer reagierende Flüssigkeit wurde im Schacherl-apparat ausgeäthert und hierauf der Äther (nach dem Trocknen des Extraktes) vorsichtig abdestilliert.

Was danach im Kolben zurückblieb, wurde in eine Kristallisierschale gefüllt und erstarrte sehr bald zu weißen sternförmigen Kristallen. Ihr Schmelzpunkt war nach dem Abpressen auf Ton und Stehen über Schwefelsäure 66 bis 67°.

Die Elementaranalyse ergab für:

I. 0·2250 *g* Substanz 0·4983 *g* $CO_2$ und 0·1827 *g* $H_2O$;
II. 0·2062 *g* Substanz 0·4572 *g* $CO_2$ und 0·1665 *g* $H_2O$.

In 100 Teilen:

| | Gefunden I | Gefunden II | Berechnet für $C_8H_{14}O_3$ |
|---|---|---|---|
| C........ | 60·40 | 60·48 | 60·72 |
| H........ | 9·02 | 8·97 | 8·95 |

Mit diesem Körper wurden folgende zwei Versuche vorgenommen:

#### *A.* Versuch einer Wasserabspaltung:

Zirka 0·2 *g* Substanz wurden in einem Kölbchen im Glyzerinbade weit über den Schmelzpunkt erhitzt.

In die Vorlage destillierte nichts über, jedoch sublimierte die Substanz in den Hals des Kölbchens und die sublimierte Substanz zeigte denselben Schmelzpunkt (67°).

Demnach gelang eine Wasserabspaltung nicht.

#### *B.* Darstellung einer Kalkverbindung.

Zirka 0·5 *g* Substanz wurden in Wasser aufgenommen — Lösung trat bald ein — und mit Kalkmilch 3 Stunden lang gekocht. Darauf wurde $CO_2$ zur Sättigung des im Überschuß angewandten Kalks eingeleitet, heiß filtriert, das Filtrat auf dem Wasserbad eingeengt und auskristallisieren gelassen.

Die Kristalle wurden auf Ton abgepreßt und eine Nacht über Schwefelsäure im Vakuum stehen gelassen.

0·4714 *g* Salz ergaben, im Platinschiffchen verbrannt, 0·7703 *g* $CO_2$ und 0·2855 *g* $H_2O$.

Das Schiffchen wurde nach der Verbrennung samt Inhalt bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Glühverlust 0·0003 *g* $CO_2$.

Es blieben 0·1239 *g* CaO zurück.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_8H_{14}O_4.Ca$ |
|---|---|---|
| C .......... | 44·57 | 44·84 |
| H ......... | 6·13 | 6·47 |
| CaO ....... | 26·25 | 26·15 |

Bei dem Versuch, die Vorgänge bei der Oxydation des Esters zu erklären, lassen sich zweierlei Annahmen machen, die gut mit den Ergebnissen der von uns durchgeführten Experimente in Einklang stehen.

Das Ausgangsprodukt für die Oxydation war das Octoglykolisobutyrat $C_{12}H_{24}O_8$:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CH.CH(OH).C(CH_3)_2-CH_2.O.CO.CH<\!\!\begin{matrix}CH_4\\CH_3.\end{matrix}$$

Im Sinne der einen Annahme könnte bei der Oxydation eine Säure $C_{12}H_{22}O_5$ entstanden sein:

$$CH_3-\underset{\displaystyle CO.OH}{\underset{|}{CH}}-CH(OH)-C(CH_3)_2-CH_2.O.CO.\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3.$$

Neben dieser Carbonsäure ist bei der Oxydation des Esters auch Isobuttersäure entstanden.

Die Zersetzung der durch die Oxydation erhaltenen kristallisierten Säure durch Kochen mit Kalilauge hätte dann neben Isobuttersäure zunächst die Verbindung $C_8H_{16}O_4$, das ist

$$CH_3-\underset{\displaystyle CO.OH}{\underset{|}{CH}}-CH(OH)-C(CH_3)_2-CH_2.OH$$

geliefert, welche jedoch nicht beständig ist und sich unter Wasserabspaltung in das innere Anhydrid (δ-Lacton)

$$\begin{array}{l} CH_3-CH-CH(OH)-C(CH_3)_2-CH_2 \\ \quad\;\; | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | \\ \quad\; CO\text{———————————}O \end{array}$$

oder $C_8H_{14}O_3$ verwandelt hätte.

Es liegt nun nach unseren Versuchen eine Verbindung vor, die eine Wasserabspaltung nicht mehr erleiden kann, andrerseits aber durch Kochen mit Kalkmilch das Kalksalz der ihr entsprechenden Säure $C_8H_{16}O_4$ gibt.

Auffallend ist an dem Resultat der Analyse dieses Kalksalzes, daß das Calcium mit beiden Valenzen im Molekül gebunden ist.

Die Annahme einer zweibasischen Säure, die infolgedessen naheliegt, ist jedoch mit den Ergebnissen nicht vereinbar.

Demnach wäre dem Kalksalz die Struktur zuzuschreiben

$$\begin{array}{l} CH_3-CH-CH(OH)-C(CH_3)_2-CH_2-O \\ \quad\;\; | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \quad\; CO\text{————}O\text{————}Ca \end{array}$$

Ein Analogiefall für diese Art einer Calciumverbindung ist das salicylsaure Calcium, $CaC_7H_4O_3.aq$:

$$C_6H_4 \lt \begin{matrix} O \\ CO.O \end{matrix} \gt Ca + aq.$$

Noch besser vielleicht als durch die oben dargelegte Erklärung des Oxydationsverlaufes läßt sich im Sinne der zweiten Annahme die Struktur von $C_{12}H_{22}O_5$ so darstellen:

$$(CH_3)_2\!>\!C(OH).CH(OH)-C(CH_3)_2.CO.O.CO.CH\!<\!(CH_3)_2$$

und bei der Spaltung mit Kali entstünde — neben Isobuttersäure — zunächst:

$$(CH_3)_2\!>\!\overset{\gamma}{C}(OH)-\overset{\beta}{C}H(OH)-\overset{\alpha}{C}(CH_3)_2-CO.OH.$$

Das Hydroxyl in $\gamma$-Stellung zu der Carboxylgruppe wird jedoch sehr leicht mit dieser unter Wasserabspaltung reagieren können, so daß alsbald das Lacton entsteht

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2\!>\!\overset{\gamma}{C}-\overset{\beta}{C}H(OH)-\overset{\alpha}{C}(CH_3)_2-CO \\ \qquad\qquad\; | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad\; | \\ \qquad\qquad\; \text{└——————————}O \end{array} = C_8H_{14}O_3.$$

also ein γ-Lacton, welches dann beim Kochen mit Kalkmilch die Verbindung

$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad\;\;\gamma \\ (CH_3)_2{>}C{-}CH(OH){-}C(CH_3)_2{-}CO.O \\ \quad\quad\quad\;\;| \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\;\;O{-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-}Ca \end{array}$$

ergibt, wie ja allgemein γ-Lactone sich mit Alkalien zu den Salzen der entsprechenden Oxysäure umsetzen.

Stellt man diesen für die erhaltenen Körper angenommenen Formeln das tatsächliche Verhalten derselben gegenüber, so läßt sich nach dem Ergebnisse unserer Untersuchungen folgendes darüber aussagen.

Aus dem Resultate, welches wir bei der Spaltung der Säure erhielten, ergibt sich eine bessere Übereinstimmung mit der zuletzt (auf p. 72) gegebenen Erklärung.

Die Annahme, daß das tertiäre Wasserstoffatom der Isobutylgruppe zu einer Hydroxylgruppe oxydiert wird, ist von vornherein wahrscheinlich und durch das Entstehen des Anhydrides $C_8H_{14}O_3$ (bei der Zersetzung mit Kali) gerechtfertigt, da diese Verbindung um $H_2O$ ärmer ist als die entsprechende Säure $C_8H_{16}O_4$, welch letztere im freien Zustande in der Tat nicht erhalten wurde.

Der saure Charakter, den die Verbindung $C_{12}H_{22}O_5$ aufweist, wäre der Anhäufung der Carbonyl- und Hydroxylgruppen zuzuschreiben.

In den von uns dargestellten Salzen wäre es demnach das alkoholische Wasserstoffatom einer Hydroxylgruppe, welches die Löslichkeit in Soda bewirkt und bei der Salzbildung durch Ag beziehungsweise ca (= $^1/_2$ Ca) ersetzt wird.

Andrerseits wird gerade die Salzbildung durch die Struktur

$$\begin{array}{l} (CH_3){-}CH{-}CH(OH){-}C(CH_3)_2{-}CH_2{-}O.CO.CH{-}CH_3, \\ \quad\quad\quad\; | \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\; CO.OH \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad CH_3 \end{array}$$

also durch die Annahme einer freien Carboxylgruppe besser erklärt.

Die Verbindung $C_{12}H_{22}O_5$ ist in Sodalösung gut löslich, bildet mit $Ag_2CO_3$ und $CaCO_3$ Salze und löste sich auch in Kali ohne Trübung, wie wir oben erwähnten.

Somit ist es nach den derzeit vorliegenden Resultaten nicht möglich, mit Sicherheit zu entscheiden, welche der beiden zur Erklärung herangezogenen Formeln für $C_{12}H_{22}O_5$ anzunehmen ist.

---

Wir erfüllen eine angenehme Pflicht, wenn wir am Schlusse der Arbeit unserem hochverehrten Lehrer Herrn Hofrat Lieben für die rege Teilnahme an dem Fortgange der Versuche und für die vielen fördernden Ratschläge, die er uns bei der Arbeit erteilte, wärmstens danken.

Gleichzeitig drücken wir hiemit Herrn Prof. Dr. Cäsar Pomeranz unseren besten Dank für seine freundliche Unterstützung aus.

# Zur Kenntnis des Solanins

von

**Johann Wittmann.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Hochschule für Bodenkultur in Wien.

(Mit 2 Textfiguren.)

**(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Jänner 1905.)**

## Einleitung und Übersicht.

Bezüglich der Zusammensetzung und der hydrolytischen Spaltung des Solanins der Kartoffeltriebe liegen abweichende Angaben vor.

Ich habe daher die zuckerartigen Spaltungsprodukte dieses Stoffes einer eingehenderen Untersuchung unterzogen und dabei auch die Zusammensetzung des Solanins und des neben den Zuckerarten entstehenden Solanidins neu ermittelt.

Als meine Arbeit dem Abschlusse nahe war, ist eine Mitteilung von Hilger und Merkens[1] erschienen, die sich gleichfalls mit der Spaltung des Solanins beschäftigt und mir Veranlassung bot, auf die Beobachtungen dieser Autoren einzugehen.

Eine Übersicht über die bisherigen Befunde bezüglich der Eigenschaften und Zusammensetzung des Solanins und des Solanidins zu geben, liegt keine Veranlassung vor, da ich diese noch offene und anscheinend schwierige Frage nicht zur endgültigen Entscheidung bringen wollte. Nur so weit, als meine eigenen Versuche hiezu Anlaß bieten, soll im Verlauf dieser Abhandlung auf diese Seite der älteren Solaninforschung eingegangen werden.

---

[1] Ber. der Deutschen chem. Ges., *36* (1903), 3204.

Hingegen möchte ich dem Bericht über meine Beobachtungen eine kurze Zusammenstellung dessen vorangehen lassen, was bisher über den Zuckeranteil des Solanins bekannt geworden ist.

Der Glukosidcharakter des Solanins wurde zuerst von Zwenger und Kind[1] und unabhängig von diesen von V. Gmelin[2] erkannt.

Nach letzterem liefert Solanin bei der Hydrolyse 65·3% monosaccharidartiger Substanz, nach Fehling bestimmt und als *d*-Glukose berechnet. Erstere haben den Zucker kristallisiert erhalten und geben an, daß er der geistigen Gärung fähig sei, bei 100° C. schmelze und die Formel $C_6H_{14}O_7$ demnach die des Dextrosehydrats zeige. Ob sie neben kristallisierten auch amorphen Zucker erhalten haben, ist aus ihren Angaben nicht zu ersehen.

Hilger und Martin[3] erhielten 36% des Solanin als Zucker, gleichfalls als Dextrose berechnet. In eine genauere Untersuchung des Zuckers haben sie sich nicht eingelassen.

Erst Firbas[4] hat den Solaninzucker einer eingehenderen Untersuchung unterzogen, ohne sie jedoch zu Ende zu führen. Nach ihm liefern 100 Teile des bei 100° getrockneten Solanins im Mittel 31·5 Teile Zucker, der mittels Fehling'scher Lösung unter Anwendung des besonders festgestellten Reduktionsfaktors bestimmt wurde. Der Solaninzucker besaß ein merklich schwächeres Reduktionsvermögen als Dextrose. Die Elementaranalyse führte zur Formel $C_6H_{12}O_6$. Das Phenylosazon schmolz nach mehrmaligem Umkristallisieren bei 199°. Der Zucker lieferte, nach Tollens mit Salpetersäure oxydiert, weder Zuckersäure noch Schleimsäure. Das spezifische Rotationsvermögen betrug + 28·6°. Das Produkt konnte auf keine Weise zum Kristallisieren gebracht werden. Aus alldem schloß Firbas, daß der Zucker entweder von *d*-Glukose verschieden sei oder, falls solche darin vorhanden, noch ein anderes Saccharid enthalte.

---

1 Annalen der Chemie und Physik, *118* (1861) 129; vergl. ibid *109* (1859), 244 und *123* (1865) 341.

2 Annalen der Chemie und Physik, *110* (1859), 167.

3 Annalen der Chemie und Physik, *195* (1879), 317.

4 Monatshefte für Chemie, *10* (1889), 541.

Einen wesentlichen Fortschritt brachten die Untersuchungen von Votoček und seinen Mitarbeitern über die Zuckerkomponenten des Solanins. Vorerst zeigte Votoček[1], daß der aus Solanin gewonnene Zuckersirup, mit Salzsäure destilliert, Methylfurfurol bildet, im sauren Destillat mittels seines charakteristischen ziegelroten Phloroglucids nachweisbar und auch quantitativ bestimmbar. Damit war erwiesen, daß sich unter den hydrolytischen Spaltungsprodukten des Solanins eine Methylpentose befindet, deren Art noch zu ermitteln blieb.

In Fortsetzung dieser Arbeit hat Ferdinand Schulz[2] aus 100 Teilen Solanin im Mittel 42·4 Zucker, berechnet als Dextrose, erhalten und mittels der Methode von Votoček in 100 Teilen des Solaninzuckergemenges 46·3 bis 50·3 Teile Methylpentose vorgefunden. Der rohe Zuckersirup lieferte ihm ein Phenylosazongemenge, das durch Aceton in einen schwer- und einen leichtlöslichen Anteil zerlegt werden konnte. Ersterer zeigte den Schmelzpunkt 207° bis 208° sowie die Zusammensetzung eines Phenylhexosazons, war daher mit Phenyldextrosazon identisch.[3] Letzterer schmolz bei 168° und war annähernd wie ein Phenylmethylpentosazon zusammengesetzt. Phenylrhamnosazon schmilzt bei 180°, Phenylrhodeosazon bei 170°, Phenylfukosazon bei 159°, Phenylchinovosazon bei 193° bis 194°.

Der Schmelzpunkt des erhaltenen Methylpentosazons deutete demnach auf die von Votoček[4] entdeckte Rhodeose. Indes vermochte Schulz aus dem Zuckersirup nicht das für diese Methylpentose charakteristische Diphenylhydrazon zu gewinnen und ebensowenig die mittels ihres schwerlöslichen Phenylhydrazons so leicht auffindbare Mannose nachzuweisen. Unter der allerdings nicht genügend fundierten Annahme, daß im Rohzucker nur eine einzige Hexose enthalten und daß diese die *d*-Glukose sei, berechnete er aus dem spezifischen Rotationsvermögen des Solaninzuckers, von ihm mit +32·4°

---

[1] Zeitschr. für die Zuckerind. in Böhmen, *24* (1899 bis 1900), 247.

[2] Ebenda, *25* (1900 bis 1901), 89.

[3] Bekanntlich liefern *d*- und *l*-Glukose, *d*- und *l*-Fruktose, *d*- und *l*-Mannose ein gleichschmelzendes Phenylosazon.

[4] Zeitschr. für die Zuckerind. in Böhmen, *24* (1899 bis 1900), 252.

festgestellt, und aus seinem oben mitgeteilten Gehalt an Methylpentose für letztere das spezifische Drehungsvermögen + 9·6°, während es für Rhamnose + 9·3 beträgt. Trotz des abweichenden Schmelzpunktes des Phenylmethylpentosazons und der hervorgehobenen Unsicherheit bezüglich des Nachweises der Dextrose, entschloß er sich, den Solaninzucker für ein äquimolekulares Gemenge von *d*-Glukose und Rhamnose zu erklären.

Die Weiterführung der Untersuchung durch Votoček und Vondraček[1] fällt in die Zeit, während der ich mich bereits mit dem Solanin beschäftigt habe. Sie erbrachte den Beweis, daß die oben formulierte Annahme betreffs der *d*-Glukose nicht zutrifft, denn die beiden Autoren fanden nun, daß der Solaninzucker leicht ein Methylphenylhydrazon einer Hexose liefert, das von heißem Alkohol wenig, von kaltem fast gar nicht gelöst wird und bei 187° schmilzt. Das analoge Hydrazon der *d*-Glukose zeigt diese Eigenschaften nicht. Es war somit eine von Dextrose verschiedene Hexose nachgewiesen. Nebenher gelang es beim Verdunsten der alkoholischen Lösung des Sirups durch Impfen mit kristallisierter Dextrose spärliche Mengen einer kristallinischen, Kupferlösung reduzierender Substanz zu isolieren, die bei 85° bis 90° schmolz und daher als Dextrose erklärt wurde, was als unsicher bezeichnet werden muß, da der Schmelzpunkt des Dextrosehydrats bekanntlich nicht charakteristisch ist.

Aus der Mutterlauge des kristallisierten Zuckers versuchten Votoček und Vondraček ein Benzylphenylhydrazon zu gewinnen. Beim ersten Versuch erhielten sie eines vom Schmelzpunkt 121°, nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol, beim zweiten, bei dem sie von einer sechsmal so großen Solaninmenge ausgingen, schmolz das Benzylphenylhydrazon nach zweimaligem Umkristallisieren bei 114°. Das Benzylphenylhydrazon der Rhamnose schmilzt bei 121°.

Bezüglich der Hexose kamen die Autoren zum Schluß, daß sie überhaupt keine Glukose ist oder daß neben der Glukose noch eine andere Hexose vorhanden ist, deren weiteres

[1] Zeitschr. für die Zuckerind. in Böhmen, *25* (1902 bis 1903).

Studium sie sich vorbehielten. Damit erscheint der von Ferdinand Schulz versuchte polarimetrische Nachweis der Rhamnose preisgegeben, ohne daß deren Gegenwart im Gemenge der Solaninzucker durch anderweitige Beobachtungen genügend sichergestellt ist.

Dem gegenüber darf ich als eines der wesentlichen Ergebnisse meiner Untersuchung die Reindarstellung der Rhamnose aus dem Hydrolysat des Solanins und ihre sichere Identifizierung bezeichnen. Weniger glücklich war ich bezüglich des Traubenzuckers. Der von mir durchgeführte indirekte Nachweis ist zwar anscheinend vollkommen gelungen, infolge eines zu spät bemerkten Versäumnisses jedoch, das sich ohne Wiederholung der bezüglichen Versuche nicht wieder gut machen läßt, mit einer gewissen Unsicherheit behaftet.

Das Vorhandensein des von Votoček und Vondraček entdeckten und durch sein schwerlösliches Methylphenylhydrazon charakterisierten Saccharids im Solaninzuckergemenge, das in jüngster Zeit[1] von ihnen als *d*-Galaktose erkannt wurde, kann ich bestätigen, doch weicht der von mir beobachtete Schmelzpunkt (173° bis 175°) des Methylphenylhydrazons beträchtlich von dem seitens der genannten Autoren angegebenen (187°) ab und stimmt auch nicht mit dem von Lobry de Bruyn und van Ekenstein[2] beobachteten Schmelzpunkt des *d*-Galaktose-Methylphenylhydrazons (180°) überein. Da einerseits Votoček und Vondraček aus ihrem Methylphenylhydrazon den zugehörigen Zucker dargestellt und in allen charakteristischen Eigenschaften mit denen der Galaktose übereinstimmend gefunden haben, andrerseits ich mit Rücksicht auf die zu Tage getretene Differenz die Schmelzpunktbestimmung mit jeder gebotenen und gegen Irrtum schützenden Vorsicht ausgeführt habe, ist zu vermuten, daß das Methylphenylhydrazon der *d*-Galaktose bei Abänderung der Darstellungsweise in zwei, vielleicht auch mehr, stereochemisch isomeren Modifikationen erhalten wird, ähnlich wie dies schon bei den Hydrazonen der *d*-Glukose beobachtet

---

[1] Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., *36* (1903), 4373.

[2] Recueil trav., *15,* 225.



worden ist. Um die Richtigkeit dieser Vermutung zu erweisen, hätte ich das Methylphenylhydrazon aus reiner *d*-Galaktose nach der Art Lobry de Bruyn's und van Ekenstein, Votoček und Vondračeks und nach meiner eigenen neu darstellen und diese Präparate einer vergleichenden Untersuchung unterziehen müssen. Da ich jedoch durch äußere Umstände genötigt war, meine Arbeit zu unterbrechen, bleibt dies besonderen im chemischen Laboratorium der Hochschule für Bodenkultur auszuführenden Versuchen vorbehalten.

Außer Rhamnose und *d*-Galaktose, die bestimmt, und *d*-Glukose, die höchst wahrscheinlich bei der Hydrolyse des Solanins entstehen, tritt — abgesehen vom Solanidin — mindestens noch ein Spaltprodukt auf, das, amorph und in Wasser leicht löslich, von den genannten Zuckerarten nicht leicht zu trennen ist. Die Reindarstellung und Untersuchung dieser Substanz[1] würde einen mir gegenwärtig unerschwinglichen Aufwand an Zeit und Material voraussetzen.

Die von Hilger und Merkens[2] behauptete Bildung von Crotonaldehyd bei Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Solanin kann ich nicht bestätigen und ebensowenig die von ihnen aufgestellten Formeln $C_{52}H_{97}NO_{18}$ für Solanin und $C_{39}H_{61}NO_{2}$ für Solanidin.

Die von mir erhaltenen Analysenwerte stimmen gut mit den von Firbas[3] veröffentlichten überein. Sie schließen die von älteren Autoren sowie die von Hilger und Merkens berechneten Formeln aus, ebenso die von Cazeneuve und Breteau[4].

## Solanin.

Mein Ausgangsmaterial war das »Solanin. puriss. cryst., frei von Solanidin und amorphen Basen«, von E. Merck in Darmstadt. Die Beschaffenheit des Präparates entsprach vollkommen der zitierten Bezeichnung. Es war in verdünnter Salz-

---

1 Vermutlich ein komplexes Saccharid.

2 Berichte der deutschen chem. Ges., *36* (1903), 3204.

3 Monatshefte für Chemie, *1889*, 541.

4 Comptes r., *128* (1899), 887.

säure leicht und klar löslich, enthielt somit tatsächlich kein Solanidin. Sein Schmelzpunkt lag bei 242° C. und stieg nach Umkristallisieren aus 85% Alkohol auf 244° in Übereinstimmung mit der Angabe von Firbas[1], während Cazeneuve und Breteau 250°, Votoček und Vondraček 240° fanden. Aus der heißen alkoholischen Lösung schied sich die Base in kleinen, daher kristallographisch nicht bestimmbaren sechsseitigen Nadeln aus, die zu sternförmigen Drusen vereinigt waren. (Siehe Fig. 1.) Die Gegenwart des amorphen Solaneins war beim Umkristallisieren nicht wahrzunehmen.

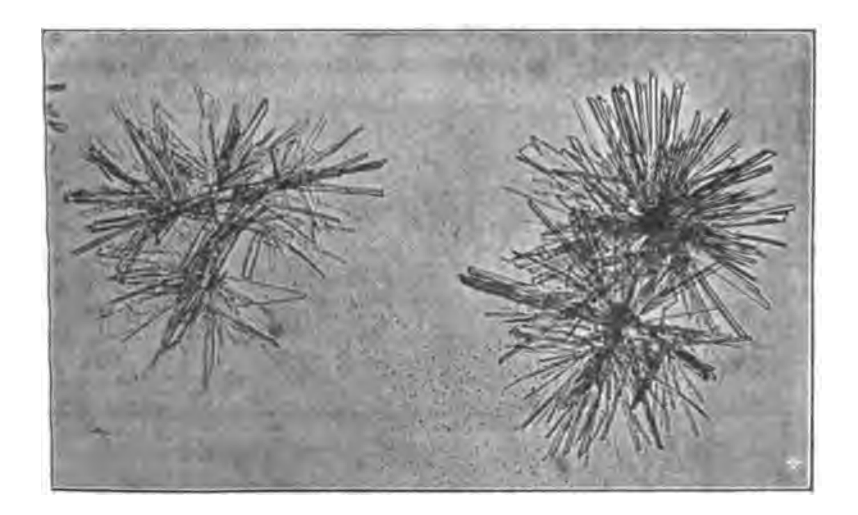


Fig. 1.

Die bei 100° getrocknete Verbindung ergab, nach Dennstedt verbrannt, nachstehende Werte:

I. 0·2132 *g* Substanz lieferten 0·4768 *g* $CO_2$ und 0·1703 *g* $H_2O$, entsprechend 0·1301 *g* C und 0·01904 *g* H.

II. 0·2200 *g* Substanz lieferten 0·4904 *g* $CO_2$ und 0·1765 *g* $H_2O$ entsprechend 0·1337 *g* C und 0·01973 *g* H.

[1] Die von Vorgängern Firbas stammenden abweichenden Schmelzpunktangaben sind zu verwerfen, weil sie sich auf unzweifelhaft solaneïn- und solanidinhältiges Material beziehen.

Der Stickstoff wurde nach Kjeldahl bestimmt, da durch Firbas die Zulässigkeit dieser Methode für die Analyse des Solanins erwiesen worden ist.

III. Das aus 1·0045 *g* getrockneter Substanz entstandene $NH_3$ neutralisierte 8·4 $cm^3$ titrierter Salzsäure = 8·4 × 0·00436 *g* HCl, entsprechend 0·0141 *g* N.

IV. Das aus 0·9902 *g* getrockneter Substanz entstandene $NH_3$ neutralisierte 8·7 $cm^3$ titrierter Salzsäure = 8·7 × 0·00436 *g* HCl, entsprechend 0·01456 *g* N.

In 100 Teilen gefunden:

| | 1. | 2. | 3. | 4. | Mittel |
|---|---|---|---|---|---|
| C.... | 61·02 | 60·77 | — | — | 60·90 |
| H.... | 8·93 | 8·97 | — | — | 8·95 |
| N.... | — | — | 1·40 | 1·47 | 1·43 |

Zum Vergleich lasse ich die von Firbas und den neueren Autoren gefundenen Mittelwerte folgen, ebenso die aus den in neuerer Zeit aufgestellten Solaninformeln berechneten Werte, obzwar ich glaube, daß die Frage nach der Zusammensetzung des unzweifelhaft hochmolekularen Solanins definitiv nicht durch die bloße Elementaranalyse, sondern nur durch das Studium seiner Umsetzungen zu lösen ist.

| | F. Schulze | Firbas | | | Cazeneuve und Breteau | | Hilger und Merkens | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Analyse | Analyse | $C_{53}H_{98}NO_{18} \cdot {}^1/_2 H_2O$ | $C_{52}H_{93}NO_{18}$ | Analyse | $C_{28}H_{47}NO_{10}$ | Analyse | $C_{52}H_{97}NO_{18}$ |
| C.... | 60·38 | 61·08 | 61·11 | 61·29 | 60·30 | 60·28 | 61·65 | 60·95 |
| H.... | 8·68 | 8·90 | 9·10 | 9·19 | 8·67 | 8·49 | 9·76 | 9·55 |
| N.... | . | 1·34 [1]<br>1·56 [2] | 1·35 | 1·37 | 2·56 [2] | 2·51 | 1·59 [3] | 1·37 |

[1] Nach Kjedahl, [2] nach Dumas, [3] Methode nicht ersichtlich.

Der von Cazeneuve und Breteau behauptete Stickstoffgehalt, nahezu das Doppelte dessen, was die übrigen Autoren[1] gefunden haben, steht ganz vereinzelt da und erscheint daher recht unwahrscheinlich. Das Gleiche gilt von der hohen Wasserstoffzahl von Hilger und Merkens.

Eine Molekulargewichtsbestimmung des Solanins auf kryoskopischem oder ebullioskopischem Wege ist infolge seiner geringen Löslichkeit in den gebräuchlichen indifferenten Lösungsmitteln erschwert. Sie wurde daher gar nicht versucht.

## Solanidin.

In kleinen Anteilen wurden insgesamt 115 *g* reinen Solanins mit zweiprozentiger Schwefelsäure (1 Teil Solanin,

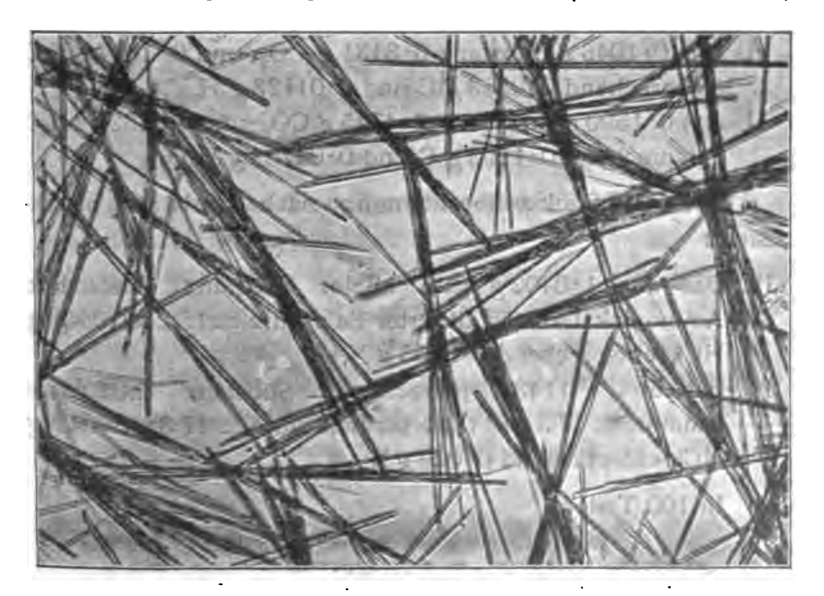


Fig. 2.

10 Teile Säure) so lange am Rückflußkühler gekocht, bis sich die Flüssigkeit gelblich färbte und das vom Solanidinsulfat kalt abgesaugte klare Filtrat beim neuerlichen Kochen kein neues Solanidinsulfat ausschied. Dies dauerte vier Stunden. Nur bei einer der Portionen, auf die ich später noch zurück-

[1] Vergleiche auch die von Firbas gegebene Zusammenstellung.

komme, wurde nach inzwischen vorgenommener polarimetrischer Probe das Kochen noch weitere vier Stunden fortgesetzt. Das Filtrat vom Solanidinsulfat wurde samt Waschwässern, wie weiter unten beschrieben, auf Zucker verarbeitet, das Sulfat nach dem Waschen mit kaltem Wasser in verdünntes warmes Ammoniak eingetragen. Das so gewonnene Solanidin war jedoch noch $SO_3$ hältig. Es wurde daher in heißem Alkohol gelöst, mit Ammoniak versetzt und erkalten gelassen. Die Ausscheidung ergab nach dem Trocknen an der Luft und Umkristallisieren aus kochendem Äther fast weiße, schöne Kristallnadeln des Solanidins. (Siehe Fig. 2, p. 83.) Dieses schmolz bei 207° C. Firbas fand 191° und Martin[1] 207°.

Die bei 100° getrocknete Verbindung ergab bei der Verbrennung nach Dennstedt:

I. Aus 0·1046 *g* Substanz 0·3131 *g* $CO_2$ und 0·1004 *g* $H_2O$ entsprechend 0·0853 *g* C und 0·01123 *g* H.
II. aus 0·1590 *g* Substanz 0·4745 *g* $CO_2$ und 0·1522 *g* $H_2O$ entsprechend 0·1293 *g* C und 0·01702 *g* $H_2O$.

Bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl neutralisierte

III. Das aus 1·0402 *g* getrockneter Substanz entstandene Ammoniak 15·2 $cm^3$ titrierter Salzsäure = 15·2×0·00436 *g* HCl, entsprechend 0·0255 *g* N,
IV. das aus 1·1143 *g* getrockneter Substanz entstandene Ammoniak 17·3 $cm^3$ titrierter Salzsäure = 17·3×0·00436 *g* HCl, entsprechend 0·029 *g* N.

In 100 Teilen:

| | I. | II. | III. | IV. |
|---|---|---|---|---|
| C.......... | 81·54 | 81·32 | — | — |
| H......... | 10·73 | 10·70 | — | — |
| N......... | — | — | 2·45 | 2·60 |

Zum Vergleich mögen die nachstehenden Zahlen (Mittelwerte) anderer Autoren und die den Formeln von Firbas entsprechenden Zahlen dienen.

[1] Ann. der Chem. u. Pharm., *195*, 317.

| | Hilger und Martin | Zwenger und Kind | Hilger und Merkens | Firbas | | | Wittmann |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Analyse | $C_{40}H_{61}NO_2$ | $C_{41}H_{65}NO_2$ | |
| C ... | 79·1 | 80·96 | 79·79–79·86 | 81·45 | 81·70 | 81·52 | 81·43 |
| H .... | 10·6 | 11·06 | 10·28–10·41 | 10·69 | 10·46 | 10·85 | 10·72 |
| N .... | 3·7 [1]) | 3·78 [1]) | 2·41– 2·47[3]) | 2·41 [2]) | 2·39 | 2·33 | 2·52 [2]) |
| Molekulargewicht ........................ | | | | | 587 | 603 | 563—618 |

Auch bezüglich des Solanidins steht somit mein analytisches Resultat in guter Übereinstimmung mit dem von Firbas, weicht aber von denen der übrigen Autoren bedeutend ab. Firbas hat für das Solanidin die Formeln $C_{40}H_{61}NO_2$ und $C_{41}H_{65}NO_2$ in Betracht gezogen, augenscheinlich aber, trotz der um eine Nuance schlechteren Übereinstimmung mit den Analysenwerten, ersterer den Vorzug gegeben. Die letzte Entscheidung wird wohl erst der systematische Abbau des Solanidinmoleküls bringen. Immerhin habe ich versucht, das Molekulargewicht des Solanidins mittels der Siedemethode zu bestimmen. Als Lösungsmittel verwendete ich reines trockenes Chloroform, dessen molekulare Siedepunktserhöhung mit 35·9° in Rechnung gestellt wurde.

| Gelöste Substanz | Lösungsmittel | Siedepunkt-erhöhung | Molekular-gewicht |
|---|---|---|---|
| 0·1988 *g* | 30·37 | 0·038° | 618 |
| 0·4110 *g* | 30·12 | 0·084—0·089° | 563 |
| | | im Mittel 0·087 | |

Die Bestimmung war dadurch erschwert, daß das Chloroform trotz der verwendeten Platintetraeder nicht ganz regel-

[1]) Nach Will-Varentrap. [2]) Nach Kjeldahl. [3]) Methode nicht ersichtlich.

mäßig sott, wie am Gang des Thermometers wahrzunehmen war.

Da sich in der Literatur die Angabe vorfindet, daß das Solanidin sich bei gewöhnlichem Druck teilweise unzersetzt sublimieren läßt, schien es nicht aussichtslos, sein Molekulargewicht durch Vergasung bei sehr niedrigem Druck nach dem Verfahren von O. Bleier und L. Kohn[1] zu versuchen. Da das Laboratorium, in dem meine Untersuchung ausgeführt wurde, über die hiezu nötigen Behelfe nicht verfügte, war Herr Dr. A. Franke am II. chemischen Laboratorium der Universität Wien über Ersuchen von Herrn Professor Dr. S. Zeisel so freundlich, die Bestimmung zu übernehmen, wofür ich Herrn Dr. Franke bestens danke. Seiner mündlichen Mitteilung zufolge erwies sich jedoch die genannte Methode auf das Solanidin nicht anwendbar, da es sich beim Erhitzen im Bleier-Kohn'schen Apparat bei einem Druck von 2 mm teilweise zersetzte.

## Die angebliche Bildung von Crotonaldehyd bei der Hydrolyse des Solanins.

Unmittelbar nach dem Erscheinen der bereits zitierten Notiz von Hilger und Merkens[2] habe ich einen besonderen Versuch angestellt, der so angelegt war, daß eine selbst sehr kleine Menge Crotonaldehyds meiner Wahrnehmung nicht hätte entgehen können. Die Beschreibung dieses Versuches und seine Ergebnisse wurden von S. Zeisel und J. Wittmann unter dem Titel: »Zur Kenntnis des Solanins« in den Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft, *36* (1903), 3554, veröffentlicht. Daraus ergibt sich zur Genüge die vollständige Unhaltbarkeit der Behauptung von der Bildung des Crotonaldehyds aus Solanin, ganz abgesehen von der offenbaren Unglaubwürdigkeit, die dem von Hilger und Merkens beschriebenen Nachweis dieses Spaltproduktes auch sonst noch anhaftet.

---

[1] Monatshefte für Chemie, XX, (1899), 505 und 909.

[2] Berichte der Deutschen chem. Ges., *36*, 3204 (1903).

## Die zuckerartigen Spaltprodukte des Solanins.

### a) Rhamnose.

Nach anscheinend beendigter Hydrolyse des Solanins und nach dem Erkalten wurde vom ausgeschiedenen Solanidinsulfat abgesaugt und letzteres mit kaltem Wasser gewaschen. Das mit dem Waschwasser vereinigte Filtrat wurde mit chemisch reinstem Bariumkarbonat von Schwefelsäure befreit. Aus dem abfiltrierten und gewaschenen Gemenge von überschüssigem Baryumkarbonat und Baryumsulfat konnte durch heißen Alkohol noch etwas Solanidin gewonnen werden. Die zuckerhaltige Lösung wurde anfangs auf dem Wasserbade, später im Vakuum über Schwefelsäure konzentriert. In dieser Weise wurden 115 *g* Solanin in drei Portionen verarbeitet und so drei Sirupe erhalten, von denen bloß einer nach mehrwöchentlichem Stehen Andeutungen von Kristallisation zeigte, die sich nach anhaltendem Reiben mit dem Glasstab so weit verstärkten, daß schließlich eine ansehnliche Menge von Kriställchen in einer dicklichen Mutterlauge vorhanden war. Die beiden anderen Sirupportionen, mit diesen Kriställchen geimpft, schieden nun ebenfalls Kristalle ab. Nach dem Absaugen des Kristallmehls wurde die braune dickliche Mutterlauge noch etwas konzentriert und unter anhaltendem Rühren vorerst in kleinen Anteilen mit 99prozentigem Alkohol versetzt. Jeder Alkoholanteil bewirkte eine amorphe Ausscheidung, die sich nach den ersten Zusätzen immer wieder während des Rührens löste, nach späteren Zugaben aber bestehen blieb und sich bei weiterem Hinzufügen von Alkohol vermehrte. Mit dem Zusatz von Alkohol wurde innegehalten, sobald er eine weitere Vermehrung des klebrigen Niederschlages nicht mehr bewirkte. Nun wurde in verschlossener Flasche stehen gelassen, bis sich die Lösung über der Ausscheidung vollkommen geklärt hatte, letztere abgegossen, vom Alkohol, anfangs durch Destillation, sodann durch Abdampfen unter wiederholtem Zusatz von etwas Wasser, befreit und die letzterhaltene kleine Menge dicklicher Lösung nach dem Impfen zur Kristallisation hingestellt. Durch systematische Wiederholung der beschriebenen Operationen gelang es, aus der sirupösen Mutterlauge der ersten Kristalli-

sation wiederholt noch kleine Mengen von teilweise kristallisierenden Anteilen zu gewinnen. Die vereinigten kristallinischen Produkte wurden in mäßig konzentrierter Lösung durch Schütteln mit Tierkohle in der Kälte entfärbt, konzentriert und so — immer unter schließlichem Impfen — umkristallisiert. In dem Maße, als das Produkt reiner wurde, nahm die Kristallisationsfähigkeit zu, bis schließlich die Abscheidung von Kristallen auch ohne Impfung vor sich ging. So wurde eine ganz farblose Partie neben einem fast ungefärbten Anteil, beide in schönen Kristallen, gewonnen, von denen die erste zur Identifizierung verwendet wurde. Die reinere Substanz schmolz in exsikkatortrockenem Zustand in einer zugeschmolzenen Kapillare bei einer Temperatursteigerung von 1° C. pro Minute zwischen 82° und 86°.[1]

Die Verbrennung mit CuO ergab aus 0·1953 *g* exsikkatortrockener Substanz 0·2833 *g* $CO_2$ und 0·1327 *g* $H_2O$, entsprechend 0·0772 *g* C und 0·01484 *g* H.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_6H_{14}O_6$ |
|---|---|---|
| C............ | 39·52 | 39·54 |
| H............ | 7·60 | 7·74 |

0·3431 *g* obiger Substanz verloren bis zur Gewichtskonstanz bei 100° getrocknet 0·032 *g*, bei der Temperatur des siedenden Toluols noch weitere 0·0035 *g*.

In Prozenten:

| | Gefunden bei 100° | Gefunden bei 110° | Berechnet für $C_6H_{14}O_6—H_2O$ |
|---|---|---|---|
| $H_2O$......... | 9·33 | 10·34 | 9·89 |

Zur Ermittlung des optischen Drehungsvermögens der Verbindung wurde eine wässerige Lösung verwendet, die in 13·008 *g* Lösung 0·9245 *g* oder 7·103 % Substanz ent-

[1] Der Schmelzpunkt der Rhamnose wurde beim Erhitzen in offener Kapillare infolge Wegganges von $H_2O$ von verschiedenen Beobachtern innerhalb weiter Grenzen schwankend gefunden, zwischen 70° und 105°, je nach langsamerem oder rascherem Erhitzen.

hielt und bei 20° das spezifische Gewicht 1·0215 zeigte. Im Dezimeterrohr lenkte diese Lösung bei 20° die Schwingungsebene des polarisierten Lichtes um + 0·638° ab (Mittel von fünf Ablesungen). Hieraus berechnet sich $[a]_D^{20} = + 8 \cdot 79°$. Zur Messung diente der Landolt-Lippich'sche Apparat, der in Landolt »Das optische Drehungsvermögen etc.«, 2. Auflage, Seite 321, beschrieben ist.

Weniger aus dem nicht charakteristischen Schmelzpunkt als aus der Elementaranalyse, dem Kristallwassergehalt und dem Rotationsvermögen ergibt sich bereits mit ziemlicher Sicherheit die Identität der Verbindung mit Rhamnose. Im letztzitierten Werk von Landolt (S. 145) ist deren konstantes Drehungsvermögen[1] mit + 8·5° angegeben bei einer Konzentration von 3 bis 30%. Die in demselben Werk, S. 514, zitierten älteren Angaben, die sich auf Rhamnose aus Quercitrin, Xanthorhamnin, Naringenin beziehen, bewegen sich zwischen +8·04° und + 8·83°.

Die von Herrn Ph. Dr. Wilhelm Hammer, Assistenten der k. k. geologischen Reichsanstalt in Wien, dem ich hiemit für seine Unterstützung bestens danke, ausgeführte kristallographische Messung ergab Folgendes:

Die Kristalle erschienen unter dem Mikroskop tafelig nach dem Klinopinakoid und langgestreckt nach der *c*-Achse. Die Auslöschungsschiefe zu *c* betrug 40°; Spaltbarkeit war nach (010) vorhanden. Der ∢ β betrug im Mittel von acht Ablesungen 53°. Websky[2] fand bei Rhamnose β = 52° 43′.

Die von mir gewonnene Substanz reduzierte Fehling'sche Lösung und lieferte mit 12prozentiger Salzsäure destilliert Methylfurfurol, was nach entsprechender Konzentration des Destillates mittels mehrfach wiederholter Halbdestillation durch das von Votoček beschriebene ziegelrote Phloroglucid, die gelbrote Färbung mit Anilinacetat und die Maquenne'sche Reaktion erkannt wurde.

Ich möchte bei dieser Gelegenheit bemerken, daß mein Solanin beim Kochen mit 12prozentiger Salzsäure ein Destillat

---

[1] Nach Schnelle und Tollens; Liebigs Ann. *271*, 64.

[2] Berichte der Deutschen chem. Ges., *18*, 1318.

lieferte, in dem durch Phloroglucin kein roter, sondern ein kaffeebrauner Niederschlag entstand, offenbar weil nicht bloß Methylfurfurol, sondern daneben auch Furfurol gebildet wurde.

Endlich habe ich auch das Phenylosazon des kristallisierten Zuckers dargestellt. Es war kristallinisch, hatte die Farbe des gefällten Arsensulfids und schmolz bei raschem Erhitzen bei 179—180° C. Fischer und J. Tafel[1] fanden für Rhamnose-Phenylosazon 180°.

Nach alldem ist es ganz unzweifelhaft, daß unter den aus dem Solanin durch Hydrolyse entstandenen Zuckerarten sich Rhamnose befunden hat.

Die aus 115 *g* auf diese Weise gewonnene Rhamnose wog 8·5 *g*. Ohne einen durch einen Unfall hervorgerufenen Verlust hätte ich schätzungsweise 9 bis 9·5 *g* erhalten. Die auf keine Weise mehr ohne chemischen Eingriff kristallisierenden sirupösen Mutterlaugen der Rhamnose enthielten von dieser — wie weiter unten gezeigt werden wird — noch immer ansehnliche Mengen.

### *b)* Mißlungener Dextrose-Nachweis.

In der zitierten Mitteilung von Zeisel und Wittmann wird von einem vermeintlich gelungenen indirekten Nachweis der *d*-Glukose gesprochen. Er bestand in der Ermittlung des Trockensubstanzgehaltes und der spezifischen Rotation einer wässerigen Lösung, die den in Alkohol löslicheren Anteil des von Rhamnose so weit wie möglich befreiten, unkristallisierbaren Zuckergemenges enthielt, vollständiger Vergärung dieser Lösung mit Frohberghefe, Bestimmung der Menge des vorhanden gewesenen gärbaren Zuckers aus der entstandenen Alkoholmenge, Feststellung der Menge der unvergorenen Trockensubstanz und des spezifischen Rotationsvermögens derselben und Verwertung der gewonnenen Daten zur Berechnung des spezifischen Drehungsvermögens des vergorenen Zuckers nach der Formel

$$[\alpha]_2 = \frac{[\alpha]_m (A_1 + A_2) - A_1 [\alpha]_1}{A_2}\ {}^{2}.$$

[1] Berichte der Deutschen chem. Ges., *1887*, 1091.

[2] Siehe Landolt, Optisches Drehungsvermögen, 2. Aufl., S. 214.

Indes hat es sich nachträglich herausgestellt, daß das Ergebnis dieses Versuches nicht verwertbar ist, weil, abgesehen von anderen Mängeln, verabsäumt wurde, die nach Votoček und auch nach meinen an einem anderen Anteil gemachten Beobachtungen vorhandene Galaktose zu entfernen, diese jedoch durch die verwendete Hefe gleichfalls vergoren wird. Der unvergorene Zuckerrest lieferte mit $\frac{H_6H_5}{CH_3}N{-}NH_2$ kein schwer lösliches Hydrazon, war somit frei von Galaktose. Unter diesen Umständen muß dieser Versuch des Dextrosenachweises, obzwar an sich durchführbar, tatsächlich als mißlungen bezeichnet werden.[1]

Nach Zerstörung der Hexosen durch Gärung, Entfernung des behufs Ausfällung etwa noch vorhandener Galaktose zugesetzten asymmetrischen Methylphenylhydrazins mittels Benzaldehyds, Wegkochen des letzteren, Ausschütteln mit Äther, Entfärben mit Tierkohle, Konzentrieren bis zu Sirup und Impfen mit Rhamnose wurden von letzterer noch 3·3 *g* kristallisiert gewonnen, im ganzen also 11·8 *g* Rhamnose aus 115 *g* Solanin, mit Einschätzung des Seite 90 erwähnten Verlustes etwa 12·3 bis 12·8 *g*. Nach Gewinnung des letzterwähnten Rhamnoseanteiles verblieb noch immer eine beträchtliche Menge einer nicht kristallisierbaren zuckerartigen Substanz, die, ohne Zweifel noch rhamnosehaltig, der Hauptmenge nach doch von Rhamnose verschieden sein mußte und nach der vorausgegangenen Behandlung auch keinerlei Hexose enthalten konnte.

Ich vermute darin ein komplexes Saccharid oder auch ein Gemenge von zwei derartigen Kohlenhydraten, entstanden durch weniger weitgehende Hydrolyse des Solanins und werde weiter unten mitteilen, was mich zu dieser Vermutung veranlaßt.

### *c)* Galaktose.

Der in Alkohol weniger lösliche Anteil des nicht kristallisierenden Solaninzuckergemenges wurde in etwas Wasser gelöst, mit Alkohol und schließlich mit einer alkoholischen

[1] Deshalb wurde hier von einer eingehenden Beschreibung der Versuche abgesehen.

Lösung von Methylphenylhydrazin versetzt. Bald schied sich eine reichliche Menge eines kristallinischen Niederschlages aus, der, nach eintägigem Verweilen in seiner Mutterlauge abgesaugt und mit Alkohol gewaschen, fast weiß auf dem Filter blieb. Im Filtrat ließ sich ein Überschuß von Methylphenylhydrazin nachweisen. Die Verbindung war selbst in kochendem, reinem Holzgeist und Äthylalkohol schwer, in den kalten Lösungsmitteln und in kaltem Wasser sehr schwer löslich. Aus heißem Alkohol kristallierte sie in Blättchen, die unter dem Mikroskope in Form schöner, dünner, rektangulärer Tafeln wahrgenommen wurden. Aus heißem Wasser schieden sich anscheinend dieselben Formen, jedoch mehr in die Länge gestreckt, ab. Zusatz geringer Menge von Essigsäure erhöhte in auffälliger Weise die Löslichkeit der Substanz in heißem Wasser und hatte bei genügender Konzentration die Ausscheidung von Kristallen während des Erkaltens zur Folge, die unter dem Mikroskop ein ganz verändertes Bild darboten. An Stelle der rechtwinkeligen Tafeln waren Büschel und Rosetten getreten, deren Formelemente bei stärkerer Vergrößerung sich als Aggregate kleinerer Kriställchen erwiesen, an denen der rechte Winkel nicht wahrgenommen werden konnte. Das ursprüngliche Präparat schmolz bei raschem Erhitzen bei 173 bis 175°, nach Umkristallisieren aus Alkohol bei 174 bis 175° unter den Anzeichen von Zersetzung: Braunfärbung und Gasentwicklung. In den Löslichkeitsverhältnissen erinnert das von mir gewonnene Methylphenylhydrazon teilweise an das der Galaktose, wie es von van Eckenstein und Lobry de Bruyn[1] und neuerdings von Votoček und Vondraček[2] beschrieben wurde. Doch bestehen unverkennbare Unterschiede, die die Vermutung rechtfertigen, daß dieses Hydrazon in mindestens zwei Modifikationen auftreten kann, je nachdem es mittels freien asymmetrischen Methylphenylhydrazins oder dessen Acetats und in letzterem Falle bei Gegenwart von weniger oder mehr freier Essigsäure gewonnen wird.

Um diese Ansicht zu begründen, füge ich meinen Angaben über das schwerlösliche Methylphenylhydrazon die Beschrei-

---

[1] Rec. trav., *15*, 225.

[2] Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, *36* (1904), 4372.

bungen des analogen Galaktosederivats der genannten Autoren nebst Darstellungsmethoden bei.

Van Eckenstein und Lobry de Bruyn stellten ihr Präparat aus konzentrierter heißer Lösung von Galaktose durch Zusatz der äquivalenten Menge von Methylphenylhydrazin, gelöst in der molekularen Menge Essigsäure, dar. Sie erhielten es so als farblose Nadeln, in der Kälte sehr schwer löslich in Wasser und absolutem Alkohol, fast unlöslich in absolutem Holzgeist, bei 180° schmelzend.

Votoček und Vondraček versetzten 3 *g* Solaninzuckersirup mit 4 *g* Methylphenylhydrazin in 5 $cm^3$ Wasser und 5 $cm^3$ Eisessig[1] und saugen das körnig ausgeschiedene Hydrazon nach 5 Stunden ab. Aus heißem Alkohol umkristallisiert, erhielten sie es in Blättchen vom Schmelzpunkt 187°, fast unlöslich in kaltem, wenig löslich in heißem Alkohol. Ein Methylphenylhydrazon von denselben Eigenschaften gewannen sie in gleicher Weise auch aus Galaktose. Ihr aus Solanin dargestelltes Präparat vermochten sie mittels Benzaldehyd in Galaktose umzuwandeln, die sie polarimetrisch, durch Überführung in Schleimsäure, das Phenylosazon und den Schmelzpunkt identifizierten.

Ich halte es nicht für überflüssig zu bemerken, daß das von mir benützte Thermometer nach der Schmelzpunktbestimmung mittels reinen Anilins geprüft wurde. Es war ein in Zehntelgrade geteiltes exaktes Instrument aus Jenaer Glas mit verkürzter Skala, von 140° bis 210° reichend. Bei einem reduzierten Barometerstand von 746 *mm* zeigte es den Siedepunkt des Anilins bei 183·2° (Quecksilberfaden ganz im Dampf), während Brühl (1879) diesen Siedepunkt bei 738 *mm* Druck mit 182·6°, Thorpe (1880) mit 183·7° korr. angibt. Im Vergleich zu Brühl zeigt mein Thermometer um 0·3° zu hoch, bezogen auf Thorpe's Bestimmung vollkommen richtig. Bei meiner Schmelzpunktbestimmung befand sich das Thermometer mit seiner ganzen Länge im Schmelzraume.

Ein abschließendes Urteil über die Existenz mehrerer Galaktose-Methylphenylhydrazone kann wohl erst durch eine

---

[1] Demnach einem sehr großen Überschuß.



von reiner Galaktose ausgehende Untersuchung unter entsprechender Variation der Darstellungsweise des Derivates gewonnen werden. Auf dieses für mich abseits liegende Ziel gerichtete Versuche werden im chemischen Laboratorium der Hochschule für Bodenkultur ausgeführt werden.

### *d)* Anzeichen für die Anwesenheit sonstiger Zuckerarten im Solaninzuckergemenge.

Die Mutterlauge des soeben besprochenen Methylphenylhydrazons wurde nach Entfernung des Alkohols und Aufnehmen in Wasser behufs Beseitigung des Überschusses des Methylphenylhydrazins und Zerlegung von löslichen Hydrazonen mehrere Stunden am Rückflußkühler mit überschüssigem Benzaldehyd gekocht, der Überschuß des letzteren weggekocht, die restierende Lösung zur Entfernung von etwa vorhandener Benzoesäure mit Äther ausgeschüttelt, mit Tierkohle in der Kälte entfärbt und bis zum Sirup konzentriert. Dieser wurde allmählich mit so viel Alkohol vermischt, als er vertrug, ohne eine bleibende Ausscheidung zu geben. Durch Zusatz von Äther wurde nun eine Fällung $F_1$ und eine Lösung $L_1$ erhalten. Das Verfahren an letzterer nach Konzentration bis zur dicklichen Konsistenz wiederholt, lieferte eine zweite Ausscheidung $F_2$ und eine zweite Lösung $L_2$, aus der sich durch Abdampfen und Impfen noch eine kleine Menge Rhamnose gewinnen ließ. In analoger Weise gelangte ich nach Absaugen der Rhamnose aus $L_2$ zu $F_3$ und $L_3$. Durch diese Behandlung sollte die in diesem Zuckeranteil etwa noch vorhandene sowohl in Alkohol als in Äther-Alkohol lösliche Rhamnose abgetrennt und festgestellt werden, ob neben dieser und der durch Methylphenylhydrazon ausgeschiedenen Galaktose noch Zucker anderer Art zugegen seien. Dies war tatsächlich der Fall. Denn $F_1 + F_2 + F_3$ wurde in relativ ansehnlicher Menge erhalten. Behufs weiterer Reinigung wurden diese vereinigten Ausscheidungen wiederholt mit 99prozentigem Alkohol durchgeknetet, nach je eintägigem Stehen von der alkoholischen Lösung getrennt, schließlich in Wasser gelöst, mit Tierkohle entfärbt und im Vakuum anfangs neben Schwefelsäure, später neben Phosphorpentoxyd eingetrocknet. Kristallisation trat nicht

ein. Das Präparat wurde schließlich in Form einer schaumigen, gelblichen Masse gewonnen, die aus dem Exsikkator genommen, durch Bruchteile einer Minute zerreiblich war, aber schon während des Herauskratzens aus der Schale infolge von Wasseranziehung klebrig wurde. Zum Zwecke der polarimetrischen Untersuchung wurde es im Wägegläschen unter zeitweiligem Zerreiben im Vakuum über $P_2O_5$ weiter getrocknet, bis schließlich Gewichtskonstanz erreicht wurde. 2·1058 *g* der trockenen Substanz, enthalten in 22·057 *g* wässeriger Lösung von der Dichte 1·033 bei 15° C., zeigten bei 19° im Dezimeterrohr einen Ablenkungswinkel von + 3·253° (Mittel von 10 Ablesungen) kurze Zeit nach Herstellung der Lösung. Nach 24 Stunden zeigte sich die Ablenkung unverändert. Dies ergibt $[\alpha]_D = +33 \cdot 65$ und die Abwesenheit multirotierenden Zuckers (Galaktose). Durch das optische Verhalten dieser Substanz erscheint zwar die Anwesenheit von *d*-Glukose um so weniger ausgeschlossen, als es mir gelungen ist, aus ihrem bei der letzten Behandlung mit Alkohol in Lösung gegangene Anteile ein Phenylosazon vom Aussehen des *d*-Glukosazons und dem Schmelzpunkt 198 bis 200° zu gewinnen, aber es ergibt sich, falls die Substanz teilweise aus Dextrose besteht, daß neben dieser noch eine andere Substanz von abweichenden optischen Eigenschaften vorhanden sein muß. Daß diese Rhamnose sein könnte, ist nach der vorausgegangenen Behandlung so gut wie ausgeschlossen. Es ist vielmehr zu vermuten, daß es sich um eine komplexe Zuckerart handelt oder auch um deren zwei, die als Produkte der ersten Stufe der Hydrolyse des Solanins sich beim Vorschreiten derselben noch teilweise erhalten haben. Zu dieser Vermutung werde ich durch nachstehende Beobachtung veranlaßt. Die Hydrolyse einer der Solaninportionen habe ich nach vierstündigem Erhitzen unterbrochen, um das optische Verhalten des in diesem Stadium entstandenen Zuckergemenges zu prüfen. Dabei ergab sich aus der Konzentration der entstandenen Lösung $= 7 \cdot 29\%$, ihrer Dichte bei 20° = 1·024, der Rohrlänge = 20 *cm* und $\alpha = +3 \cdot 75°$ $[\alpha]_D = +25 \cdot 09°$. Nach weiterem vierstündigen Kochen des Restes der Reaktionsflüssigkeit erhielt ich aus $p = 3 \cdot 27\%$, $d_{20} = 1 \cdot 012$, $l = 20$ *cm* und $\alpha = +2 \cdot 22$ $[\alpha]_D = +33$. Da in beiden Fällen

die Lösungen durch die der polarimetrischen Beobachtung vorausgegangene Behandlung mit $BaCO_3$ von Solanidin und Solanin befreit waren, läßt sich die ungleich starke Aktivität wohl kaum anders als durch eine weitere hydrolytische Veränderung eines während der ersten vier Stunden entstandenen Polysaccharids erklären. Nebenbei bemerkt, werden nun auch die weit auseinandergehenden Angaben verschiedener Autoren über das Rotationsvermögen des Solaninzuckers verständlich.

Nach Firbas ist $[\alpha]_D$ des Solaninzuckergemenges + 28·62, nach Ferd. Schulz + 32·4. Offenbar wurde in beiden Fällen ungleich lange hydrolysiert. Genaue Zeitangaben fehlen bei beiden. Zur Annahme, daß das Solanin durch Säure vorerst zu einem Polysaccharid gespalten wird und daß dieses in weiterer Folge zu einfachen Zuckerarten zerfällt, führt schon eine bloße Erwägung. Nach Firbas — und meine eigenen Solanidinanalysen widersprechen dem nicht — enthält das Solanidin zwei Hydroxyle. Dementsprechend vermöchte es in glukosidischer Art nur zwei Zuckermoleküle zu Solanin zu binden. Aus meinem Befund ergibt sich jedoch, daß letzteres mindestens drei Zuckerarten abspaltet. Dies ist nur möglich, wenn mindestens einer der beiden Hydroxylsauerstoffatome des Solanidins einen noch weiter zu einfacherem Zucker spaltbaren Polysaccharidrest bindet. Für diese Schlußfolgerung ist es belanglos, daß die Natur des dritten Zuckers bis nun noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte.

Eine Fortsetzung der Untersuchung wird in diese immerhin komplizierte Angelegenheit Klarheit bringen. Ich selbst bin durch äußere Umstände verhindert, die Arbeit zu vollständigem Abschluß zu bringen.

Ich fasse nun nochmals das Ergebnis meiner Untersuchung zusammen:

1. Die von mir neuerdings festgestellte Zusammensetzung des Solanins und Solanidins steht im Einklang mit den von Firbas aufgestellten Formeln $C_{52}H_{93}NO_{18}$ und $C_{40}H_{61}NO_2$.

2. Das ebullioskopisch festgestellte Molekulargewicht des Solanidins ist mit der Formel $C_{40}H_{61}NO_2$ vereinbar.

3. Bei der Hydrolyse des Solanins entsteht neben Solanidin und Galaktose bestimmt Rhamnose und wahrscheinlich,

und zwar vor letzterer komplexer Zucker. Die Bildung der Dextrose vermochte ich nicht mit Sicherheit nachzuweisen.

4. Es wurde erwiesen, daß unter den Spaltungsprodukten des Solanins sich der Crotonaldehyd nicht befindet.

---

Ursprünglich war auf Anregung des Herrn Prof. Dr. S. Zeisel eine gemeinsame größere Arbeit über die Alkaloide der Kartoffeltriebe geplant. Da ich durch äußere Umstände verhindert bin, an dieser Arbeit weiter teilzunehmen, so habe ich mit Zustimmung des Herrn Professors hiemit meine Versuche und deren Ergebnisse gesondert veröffentlicht. Es sei mir zum Schluß gestattet, einer angenehmen Pflicht nachzukommen, indem ich Herrn Prof. Zeisel vielmals danke für die Erlaubnis, diese meine Arbeit während meiner Assistentenzeit an der botanischen Lehrkanzel der Hochschule für Bodenkultur in seinem Laboratorium ausführen zu dürfen, sowie für die weitgehende Förderung, die er meiner Untersuchung hat angedeihen lassen.

---

# Urprüfung der maßanalytischen Chamäleonlösung mittels Silber

von

**K. Hopfgartner.**

(Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Innsbruck.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Februar 1905.)

Die Zahl der Stoffe und Verfahren, welche zur Verwendung bei der Urprüfung von maßanalytischer Chamäleonlösung vorgeschlagen wurden, ist schon recht beträchtlich und vergrößert sich noch immer.

Der Abhandlung von Vanino und Seitter: »Die Maßflüssigkeiten und Urtitersubstanzen in der Literatur«[1] ist zu entnehmen, daß bis zum Jahre 1902 etwa 16 bis 20 Verfahren, je nachdem man die Grenzlinien zwischen neuer Methode und Modifikation einer schon bekannten zu ziehen geneigt ist, zu diesem Zweck angegeben worden waren. Allerdings sind darunter einige wenige, welche nicht als Urprüfung im strengen Sinne bezeichnet werden können, da sie andere titrierte Lösungen benützen. Seitdem hat sich ihre Anzahl noch weiter vermehrt. So wurde noch im gleichen Jahre von C. Rüst[2] die Verwendung von Manganoxalat vorgeschlagen.

Das müßte sicherlich als deutliches Zeichen dafür aufgefaßt werden, daß keine der Methoden allgemein befriedigt hat, auch wenn nicht einige ausführlichere kritische Untersuchungen[3] sowie zahlreiche gelegentliche Bemerkungen in Lehrbüchern der Maßanalyse und in Abhandlungen es ausdrücklich bestätigten. Man kann in der Tat sagen, daß den-

[1] Z. analyt. Chemie, *41*, 168 ff.

[2] Z. analyt. Chemie, *41*, 606.

[3] Vergl. Thiele und Deckert, Z. f. angew. Chem., *14*, 1233, und Z. analyt. Chemie, *42*, 174, ferner Skrabal, Z. analyt. Chemie, *42*, 359.

jenigen Verfahren zur Urprüfung, welche nach den Belegzahlen genaue und sichere Werte liefern, in der Regel entgegengehalten wird, sie seien aus dem einen oder dem anderen Grunde für die häufigere Anwendung im analytischen Laboratorium nicht gerade bequem, sei es, daß sie Apparate erfordern, welche nicht immer zur Hand sind und selbst wieder eine Prüfung ihrer Genauigkeit verlangen, wie das z. B. beim gasvolumetrischen Verfahren der Fall ist, sei es, daß sie umständlichere Vorarbeiten zum Zweck der Reindarstellung des Urprüfungsstoffes nötig machen. Gegen manche der öfter gebrauchten Schnellmethoden aber kann mit Recht eingewendet werden, daß sie wenig sichere Ergebnisse liefern, weil man der tadellosen Beschaffenheit der dazu benützten Stoffe nicht genügend vertrauen kann, gegen andere, daß die dabei benützten chemischen Vorgänge abseits von dem liegen, zu welchem die Permanganatlösung am häufigsten verwendet wird, der Oxydation von Ferro- zu Ferrisalz.

Im folgenden soll nun die Aufmerksamkeit auf ein Verfahren zur Urprüfung der maßanalytischen Permanganatlösung gelenkt werden, welches nur Stoffe benützt, die in jedem analytischen Laboratorium ohnehin zu anderen Zwecken in genügender Reinheit vorrätig sind und welches außerdem in der Ausführung nicht unbequemer ist als etwa die Auflösung von Blumendraht, jedoch wesentlich sicherere Ergebnisse liefert.

Die erforderlichen Stoffe sind reines Silber, das zur Urprüfung anderer Lösungen ja vorhanden sein muß, und Eisenalaun $Fe_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4 + 24H_2O$, der frei von Chlor und Ferrosalz ebenfalls schon zu anderen Zwecken im Vorrat gehalten wird.

Grundlage des Verfahrens ist die schon von Berzelius in seinem Lehrbuch (1827), III. Bd., I. Abt., S. 9, angeführte Auflösung von Silber in Ferrisulfatlösung, wobei für jedes gelöste Atomgewicht Silber ein Atomgewicht Eisen aus der Ferristufe in die Ferrostufe übergeht. Die so gebildete Menge Ferrosalz wird dann in schwefelsaurer Lösung durch Kaliumpermanganat wieder oxydiert. In neuerer Zeit dürfte dieser Vorgang wohl dadurch wieder allgemein in Erinnerung gebracht

worden sein, daß Ostwald in den Grundlinien der anorganischen Chemie[1] ihn als Beispiel für die Überführung von metallischem Silber in Silberion verwendet, wobei das Ferriion eine Ladungseinheit abgibt und zu Ferroion wird. Er läßt sich unter der Voraussetzung, daß z. B. Ferrisulfat verwendet wird, darstellen durch:

$$2\,Ag + Fe_2(SO_4)_3 \rightleftarrows Ag_2SO_4 + 2\,FeSO_4$$

oder einfacher und zugleich allgemeiner:

$$Ag + Fe^{\cdot\cdot\cdot} \rightleftarrows Ag^{\cdot} + Fe^{\cdot\cdot}.$$

Der Prozeß ist, wie die Pfeile andeuten, umkehrbar. Das geht ja auch schon daraus hervor, daß vielfach umgekehrt Silber aus seinen Salzen durch Ferrosulfat als Metall ausgefällt wird. Es wird sich also mit anderen Worten bei Gegenwart von metallischem Silber zwischen Silber-, Ferro- und Ferriionen ein Gleichgewichtszustand ausbilden, der angenähert und schematisch durch

$$\frac{c_1 \cdot c_2}{c_3} = k$$

dargestellt werden kann, wobei $c_1$, $c_2$ und $c_3$ die Konzentrationen der Silber-, Ferro- und Ferriionen und $k$ eine Konstante bedeutet.

Geht man demnach von einer Ferrisalzlösung aus, die sich in Berührung mit metallischem Silber befindet, so wird Silber in den Ionenzustand übergeführt, indem sich Ferroionen bilden und die Zahl der Ferriionen abnimmt. Wenn ursprünglich wenig metallisches Silber vorhanden war, so kann dieses auch ganz aufgezehrt, d. h. in den Ionenzustand übergeführt sein, bevor die dem Gleichgewicht entsprechende Konzentration an Silberionen erreicht ist. Immerhin ist aber auch in diesem Falle eine der in Lösung gegangenen Anzahl von Silberionen gleiche Zahl von Ferroionen gebildet.

Setzt man an Stelle der nicht genau zu ermittelnden Konzentration der Ionen die analytischen Gesamtkonzentrationen, berechnet auf 1 *l* ohne Rücksicht auf die Dissoziationsgrade, so erhält die Konstante $k$ nach einer Anzahl von Vor-

[1] A. a. O., II. Auflage, S. 585.

versuchen, bei welchen Eisenalaunlösungen, die zwischen 0·1 und 0·2 Grammatomgewichten Eisen enthielten, mit überschüssigem, feinverteiltem Silber bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Erreichung des Gleichgewichtes geschüttelt wurden, Werte zwischen 0·0035 und 0·004. Der Wert von $k$, in dieser Weise bestimmt, ändert sich ein wenig mit den Konzentrationen selbst und hängt auch davon ab, ob reines Ferrisulfat oder Eisenalaun verwendet wird. Er wächst rasch, wenn der Lösung steigende Mengen von Schwefelsäure hinzugefügt werden. Selbstverständlich ist die Temperatur von beträchtlichem Einfluß, und zwar steigt der Wert von $k$ mit zunehmender Temperatur.[1] Für die angenäherte Abschätzung der von einer bestimmten Ferrisalzkonzentration in Lösung gebrachten Silbermenge soll der Kürze halber der Wert $k = 0\cdot004$ benützt werden. Dabei muß $c_1 = c_2$ sein. Geht man daher von einer Ferrisalzlösung mit der Konzentration $c$ aus, die man mit Silber schüttelt, so gilt nach Erreichung des Gleichgewichtes

$$c_1^2 = 0\cdot004\,(c - c_1)$$

oder

$$c_1 = -0\cdot002 + \sqrt{\frac{0\cdot004^2}{4} + 0\cdot004\,c}.$$

Es kommt hier selbstverständlich nur das positive Vorzeichen der Wurzel in Betracht, da negative Werte für $c_1$, also für die Konzentration des Silbers, keinen Sinn hätten.

Vernachlässigt man $\frac{0\cdot004^2}{4} = 0\cdot000004$ gegenüber $0\cdot004.c$, was für angenäherte Rechnungen möglich ist, solange $c$ noch groß im Vergleich zu $0\cdot004$ ist, so erhält man als Näherungsformel:

$$c_1 = -0\cdot002 + \sqrt{0\cdot004.c}.$$

[1] Diese Versuche waren bis zu dem angegebenen vorläufigen Ergebnis abgeschlossen, als mir die vorläufige Mitteilung von Pissarjewsky Journ. russ. phys. chem. Ges. 35, 1204–15 in dem Autoreferat des phys. chem. Centralbl. 1, 265 und dem Referat des chem. Centralbl. 1904, I, 1314 zugänglich wurde, welche ebenfalls dieses Gleichgewicht zum Gegenstand hat. Pissarjewski verwendete nach diesen Notizen Eisenalaun nicht zu seinen Versuchen, bestimmte aber die Gleichgewichtskonstante in normaler Natriumsulfatlösung zu 0·00326 bei 25°. Das ist ein Wert, der sich dem oben gefundenen annähert.

Schüttelt man also beispielsweise eine Lösung von Eisenalaun mit 0·1 Grammatomgewicht Eisen im Liter bis zum Gleichgewicht mit metallischem Silber, so enthält sie dann $c_1 = -0{\cdot}002 + \sqrt{0{\cdot}004 \times 0{\cdot}1} = 0{\cdot}018$ Grammatomgewichte, entsprechend ungefähr 1·9 *g* Silber neben gleichviel Grammatomgewichten Eisen in der Ferrostufe. Hätte man aber eine Eisenalaunlösung mit 0·2 Grammatomgewichten Eisen im Liter benützt, so müßte die Konzentration der Silberionen beim Gleichgewicht auf rund 0·026 Grammatomgewichte steigen, entsprechend etwa 2·8 *g* Silber.

Das ist unter dem Gesichtspunkte des Löslichkeitsproduktes für Silber- und Sulfationen sehr gut möglich, da 1 *l* reinen Wassers ja über 11 *g* von Silbersulfat, entsprechend ungefähr 0·07 Grammatomgewichten Silber in Lösung halten kann[1] und die in den angenommenen Beispielen gleichzeitig vorhandenen anderen Sulfate die Löslichkeit sicherlich nicht unter 0·026 Grammatomgewichte herabzusetzen vermögen. Schüttelt man also eine Eisenalaunlösung von einer der oben angenommenen Konzentrationen mit 1·9, beziehungsweise 2·8 *g* Silber oder weniger, so geht die ganze Menge allmählich in Lösung und gleichzeitig enthält diese die genau gleiche Anzahl von Ferroionen.

Darauf beruht das Verfahren. Man löst bei Luftabschluß eine gewogene Menge von Silber in einer hinreichend starken Lösung von Eisenalaun und titriert dann das gebildete, seiner Menge nach genau berechenbare Ferrosalz mit Kaliumpermanganat. Daraus kann der Gehalt der Chamäleonlösung oder ihr »Eisenwert« berechnet werden.

Da das Ferrisalz, wie ja auch ein Blick auf die Zahlenbeispiele lehrt, immer in beträchtlichem Überschuß vorhanden sein muß und die durch dessen Hydrolyse bewirkte braungelbe Färbung das Erkennen des Endpunktes bei der Titration mit der Permanganatlösung stören würde, drängt man diese durch reichlichen Zusatz von Schwefelsäure zurück, wie dies ja immer in ähnlichen Fällen geschieht. Man erzielt dadurch außerdem, wie erwähnt, den Vorteil, daß die Konstante *k* wächst,

---

[1] Gmelin-Kraut, III., 926.

eine gegebene Ferrisalzkonzentration also mehr Silber zu ionisieren vermag als ohne Säurezusatz. Ferner bewirkt man die Lösung bei Siedehitze, was ebenfalls ein Ansteigen von *k* gegenüber seinem Wert bei gewöhnlicher Temperatur zur Folge hat. Da man aber die Titration des gebildeten Ferrosalzes doch bei gewöhnlicher Temperatur vornehmen muß, so kann diese durch die Wärme bedingte Erhöhung der Lösungsfähigkeit für Silber nur dazu ausgenützt werden, den Lösungsvorgang zu beschleunigen, nicht aber dazu, mit weniger Ferrisalz auszukommen. Denn beim Abkühlen würde sich sonst so lange Silber wieder metallisch ausscheiden, bis die dem Gleichgewicht bei gewöhnlicher Temperatur entsprechende Konzentration erreicht ist. Wenn nun auch eine solche Fällung von Silber beim Abkühlen den Versuch nicht gerade unbrauchbar macht, da die Ausscheidung sehr fein verteilt ist und sich beim Zunehmen der Ferrisalzkonzentration mit der fortschreitenden Titration des Ferrosalzes allmählich wieder auflöst, so entstehen dadurch doch Verzögerungen und manchmal eine gewisse Unsicherheit über das Ende der Titration. Es ist daher besser, mit solchen Konzentrationen des Eisenalauns zu arbeiten, daß auch in der Kälte alles Silber gelöst bleibt.

Was die Form des Silbers anlangt, so wurde am häufigsten solches verwendet, welches aus reinem Silbersulfat durch Fällen der heißen Lösung mit chlorfreiem, in verdünnter Schwefelsäure gelöstem Eisenvitriol gewonnen war. Dieses fein verteilte Silber löst sich sehr schnell in siedender, mit Schwefelsäure angesäuerter Eisenalaunlösung. Die später zu erwähnenden Mengen bis zu $2 \cdot 5\,g$ erforderten z. B. höchstens 20 Minuten bei lebhaftem Sieden. Neben diesem Präparat wurde noch elektrolytisch durch schwache Ströme aus konzentrierter Silbernitratlösung abgeschiedenes Silber und endlich noch Feinsilber in Blechform benützt. Diese beiden Formen bedurften etwas längeren Siedens in der Eisenalaunlösung, und zwar die größte davon verwendete Menge von $2 \cdot 1\,g$ etwa eine Stunde und zehn Minuten. Dabei ist jedoch zu bemerken, daß das Silberblech absichtlich nicht fein zerschnitten, sondern in größeren Streifen eingetragen wurde. Durch Zerteilen in

erheblich kleinere Schnitzel läßt sich diese Zeit noch sehr abkürzen. Das Blech war ungefähr $1^1/_2$ Zehntelmillimeter dick und enthielt $0 \cdot 08^0/_0$ fremde Stoffe, darunter etwas Kupfer. Da dieses Metall in ähnlicher Weise auf Ferrisalzlösungen wirkt wie Silber, aber bei gleichem Gewicht mehr Ferriionen reduziert, so wurde keine Korrektur wegen dieser Fremdstoffe an den Resultaten angebracht.

Zur Prüfung der Methode wurden zwei Kaliumpermanganatlösungen in größerem Vorrat hergestellt, eine verdünnte mit etwa $1 \cdot 7\,g$ und eine konzentrierte mit ungefähr $16\,g$ im Liter. Beide Lösungen wurden zuerst in großen Kolben einen Tag lang auf dem Wasserbad erhitzt, dann durch geglühten und mit Chamäleonlösung ausgewaschenen Asbest filtriert und blieben hierauf bei Tageslicht, aber ohne jemals unmittelbar von der Sonne beschienen zu werden, noch eine Woche stehen, damit sie sicher den »Dauerzustand« erreicht hätten, bevor damit gearbeitet würde. Ihr Gehalt an Kaliumpermanganat wurde bei der ersten Gruppe von Versuchen gasvolumetrisch nach Lunge[1] bestimmt, bei der zweiten maßanalytisch unter Verwendung von elektrolytisch abgeschiedenem Eisen.

Die Meßröhre des benützten Lunge'schen Gasvolumeters war durch Auswägen kalibriert. Die Ablesungen wurden selbstverständlich mit Sorgfalt vorgenommen, jedoch ohne ein Ablesefernrohr dabei zu benützen. Auf die Verwendung des Reduktionsrohres wurde verzichtet, vielmehr das Volumen des Gases unter den Normalbedingungen jeweils berechnet. Die Temperatur wurde dabei an einem geeichten Thermometer abgelesen, und das benützte Barometer mit Glasskala war mit den Instrumenten der hiesigen meteorologischen Station verglichen. Diese Vergleichung hatte der Vorstand des Institutes für kosmische Physik, Herr Professor Dr. W. Trabert, die Freundlichkeit auszuführen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank ausspreche. Um auch bei der verdünnten Permanganatlösung genügend große Gasvolumina zu erhalten, wurde ein größeres Anhängefläschchen verwendet. Die zum Abmessen benützten Pipetten wurden immer nach

[1] Chem. techn. Untersuchungsmeth., Bd. I, S. 102 ff.



zwei Minuten ausgeblasen und das von ihnen unter diesen Bedingungen gelieferte Flüssigkeitsvolumen durch Auswägen ermittelt. Das Gewicht von 1 *l* Sauerstoff wurde zum Zweck der Umrechnung des gefundenen Gasvolumens in Gramm nach Morley zu 1·429 *g* angenommen.

### *a)* Verdünnte Kaliumpermanganatlösung.

Für die gasvolumetrische Bestimmung wurden jeweils Mengen von 130·59 $cm^3$ der Permanganatlösung, 11 $cm^3$ Wasserstoffsuperoxyd und 25 $cm^3$ verdünnte Schwefelsäure (1 : 5) angewendet. Dabei wurden folgende auf 0°, 760 *mm* Barometerstand und Trockenheit reduzierte Gasvolumina erhalten:

1. 79·12 $cm^3$
2. 79·00 »
3. 79·13 »

im Mittel also 79·08 $cm^3$ Gas, entsprechend 0·11300 *g* Sauerstoff oder 0·22346 *g* $KMnO_4$.

1000 $cm^3$ dieser Kaliumpermanganatlösung enthielten daher 1·7112 *g* $KMnO_4$, entsprechend 3·0222 *g* Eisen.

### *b)* Konzentrierte Kaliumpermanganatlösung.

Zu den gasvolumetrischen Bestimmungen dienten jeweils 19·97 $cm^3$ der Kaliumpermanganatlösung, 15 $cm^3$ Wasserstoffsuperoxyd und 25 $cm^3$ verdünnte Schwefelsäure (1 : 5). Dieses Volumen der Lösung lieferte folgende auf 0°, 760 *mm* Barometerstand und Trockenheit reduzierte Sauerstoffmengen:

1. 113·24 $cm^3$
2. 113·13 »
3. 113·32 »
4. 113·27 »

im Mittel also 113·24 $cm^3$ Gas, entsprechend 0·16182 *g* Sauerstoff oder 0·3200 *g* $KMnO_4$.

1000 $cm^3$ dieser Kaliumpermanganatlösung enthielten demnach 16·024 *g* $KMnO_4$, entsprechend 28·300 *g* Eisen.

Diese beiden Permanganatflüssigkeiten dienten nun zur Titration des Ferrosalzes, das sich beim Auflösen gewogener Silbermengen in Eisenalaunlösungen bildete. Indem das dem

Silber äquivalente Gewicht Eisen berechnet wurde, konnte aus den verbrauchten Kubikzentimetern der »Eisenwert« der Permanganatlösungen ermittelt und mit dem gasvolumetrisch festgestellten verglichen werden.

Diesen Rechnungen liegen die Atom- und Molekulargewichtszahlen der Küster'schen Rechentafeln zu Grunde.

Eine nach der abgewogenen Silbermenge bemessene Portion von chlor- und oxydulfreiem Eisenalaun, 15 bis 30 *g*, wurde in einem geräumigen Kolben in mäßig viel Wasser, 150 bis 300 $cm^3$, gelöst, stark mit konzentrierter reiner Schwefelsäure angesäuert und dann unter Einleiten eines langsamen Stromes gewaschener Kohlensäure zum Sieden erhitzt. Nach kurzem Kochen wurde das Silber eingeworfen und, ohne den Kohlensäurestrom zu unterbrechen, weiter erhitzt, bis alles gelöst war.

Nach dem Wegnehmen der Flamme wurde dann der Kohlensäurestrom etwas verstärkt und durch Einstellen in kaltes Wasser gekühlt, um die Intensität der Färbung der Lösung herabzusetzen. Vor dem Titrieren wurde immer das Volumen der Lösung auf etwa 600 $cm^3$ gebracht durch Zusatz von ausgekochtem und wieder erkaltetem Wasser, dem auf je 100 $cm^3$ 10 $cm^3$ konzentrierte Schwefelsäure beigemischt waren. Von der verdünnten Permanganatlösung wurde, um mehrmaliges Anfüllen der Bürette zu vermeiden, jeweils zunächst eine passende Menge mittels ausgewogener Pipetten zugesetzt und dann aus einer kalibrierten Bürette der erforderliche Rest.

Die Ablesungen geschahen ohne Schwimmer, Blenden oder ähnliche Hilfsmittel. Benützte man sie, so ließe sich die Genauigkeit wohl noch etwas steigern. Die Ergebnisse der Titrationen sind folgende:

### *a)* Verdünnte Permanganatlösung.

1. Angewendet gefälltes Silber 0·6470 *g* = 0·33497 *g* Eisen, 150 $cm^3$ Wasser, 25 *g* Eisenalaun, 10 $cm^3$ konzentrierte Schwefelsäure.

Verbraucht 110·80 $cm^3$ Permanganatlösung, daher Eisenwert: 1000 $cm^3$ Lösung = 3·0232 *g* Eisen.

2. Angewendet gefälltes Silber 0·7506 *g* = 0·38861 *g* Eisen, 200 $cm^3$ Wasser, 20 *g* Eisenalaun, 15 $cm^3$ konzentrierte Schwefelsäure.

Verbraucht 128·54 $cm^3$ Permanganatlösung, daher Eisenwert: 1000 $cm^3$ Lösung = 3·0233 *g* Eisen.

3. Angewendet gefälltes Silber 0·8200 *g* = 0·42453 *g* Eisen, 200 $cm^3$ Wasser, 20 *g* Eisenalaun, 5 $cm^3$ konzentrierte Schwefelsäure.

Verbraucht 140·22 $cm^3$ Permanganatlösung, daher Eisenwert: 1000 $cm^3$ Lösung = 3·0276 *g* Eisen.

4. Angewendet elektrolytisches Silber 0·7334 *g* = 0·37970 *g* Eisen, 200 $cm^3$ Wasser, 15 *g* Eisenalaun, 15 $cm^3$ konzentrierte Schwefelsäure.

Verbraucht 125·50 $cm^3$ Permanganatlösung, daher Eisenwert: 1000 $cm^3$ Lösung = 3·0255 *g* Eisen.

Es wurden also die Eisenwerte gefunden:

3·0232
3·0233
3·0276
3·0255

im Mittel 3·0249 *g* Eisen. Nach dem gasvolumetrischen Verfahren hatte sich der Mittelwert 3·0222 ergeben, demnach eine Differenz von 0·09%.

### *b)* Konzentrierte Permanganatlösung.

1. Angewendet elektrolytisches Silber 1·8324 *g* = 0·94868 *g* Eisen, 300 $cm^3$ Wasser, 25 *g* Eisenalaun, 10 $cm^3$ konzentrierte Schwefelsäure.

Verbraucht 33·56 $cm^3$ Permanganatlösung, daher Eisenwert: 1000 $cm^3$ = 28·268 *g* Eisen.

2. Angewendet Feinsilber in Blechform 2·122 *g* = 1·09888 *g* Eisen, 250 $cm^3$ Wasser, 30 *g* Eisenalaun, 10 $cm^3$ konzentrierte Schwefelsäure.

Verbraucht 38·85 $cm^3$ Permanganatlösung, daher Eisenwert: 1000 $cm^3$ = 28·285 *g* Eisen.

3. Angewendet gefälltes Silber 2·5365 *g* = 1·31324 *g* Eisen, 250 $cm^3$ Wasser, 30 *g* Eisenalaun, 10 $cm^3$ konzentrierte Schwefelsäure.

Verbraucht 46·55 $cm^3$ Permanganatlösung, daher Eisenwert: 1000 $cm^3$ = 28·211 *g* Eisen.

Es wurden also die Eisenwerte gefunden:

28·268
28·285
28·211

im Mittel 28·255 *g* Eisen. Das gasvolumetrische Verfahren hatte den Wert 28·300 ergeben. Die Differenz beträgt also 0·16$^0/_0$. Eine etwas verringerte Genauigkeit war bei einer so konzentrierten Lösung von vornherein zu erwarten, schon wegen der verminderten Schärfe der Ablesungen an der Bürette. Ein Blick auf das Mengenverhältnis zwischen Silber und Ferrisalz lehrt auch, daß bei allen Versuchen mit der konzentrierten Permanganatlösung so viel Silber in Lösung war, daß nach den Gleichgewichtsbedingungen für neutrale Lösungen beim Erkalten Silber sich wieder hätte ausscheiden müssen. Die Gegenwart der Schwefelsäure verhinderte dies aber bei Nr. 1 und 2, bei Nr. 3 trat jedoch eine erkennbare Silberfällung beim Abkühlen ein. Es mußte deshalb sehr langsam titriert werden, um ihr Zeit zur Wiederauflösung zu lassen, und der Endpunkt war nicht ganz so scharf erkennbar wie in den übrigen Fällen.

Zur weiteren Prüfung diente dann noch eine Versuchsreihe, bei welcher der mittels des Silberverfahrens gefundene Eisenwert der verdünnten Kaliumpermanganatlösung mit dem durch elektrolytisch abgeschiedenes Eisen ermittelten verglichen wurde. Zu diesem Zweck wurde das Eisen nach der allerdings umständlichen, aber wohl alle möglichen Fehlerquellen berücksichtigenden Erweiterung gewonnen, welche Skrabal[1] der Classen'schen elektrolytischen Eisenabscheidung gegeben hat.

Die Versuche fanden fünf Wochen nach den beiden ersten Reihen statt. Inzwischen hatte sich der Gehalt der verdünnten Permanganatlösung um ein Geringes geändert, und als äußer-

[1] Z. analyt. Chem., *43*, 97 und *42*, 346.

liches Kennzeichen dessen war ein schwacher Braunsteinniederschlag in der Flasche entstanden.

Mit dem Skrabal'schen Eisen wurden folgende Ergebnisse erhalten:

1. 0·7062 *g* Eisen brauchten 233·49 $cm^3$ Permanganatlösung, daher Eisenwert: 1000 $cm^3$ = 3·0245 *g* Eisen.

2. 0·2425 *g* Eisen brauchten 80·46 $cm^3$ Permanganatlösung, daher Eisenwert: 1000 $cm^3$ = 3·0140 *g* Eisen.

3. 0·6694 *g* Eisen brauchten 221·89 $cm^3$ Permanganatlösung, daher Eisenwert: 1000 $cm^3$ = 3·0168 *g* Eisen.

Demnach beträgt der Eisenwert der Lösung, bestimmt mit elektrolytischem Eisen, im Mittel 3·0184.

Nach dem Silberverfahren wurden diesmal folgende Werte erhalten:

1. Feinsilberblech in fünf Stücke zerschnitten 0·7445 *g* = 0·38545 *g* Eisen, 250 $cm^3$ Wasser, 20 *g* Eisenalaun, 10 $cm^3$ konzentrierte Schwefelsäure.

Verbraucht 127·93 $cm^3$ Permanganatlösung, daher Eisenwert: 1000 $cm^3$ = 3·0130 *g* Eisen.

2. Gefälltes Silber 0·5970 *g* = 0·30908 *g* Eisen, 250 $cm^3$ Wasser, 20 *g* Eisenalaun, 10 $cm^3$ konzentrierte Schwefelsäure.

Verbraucht 102·32 $cm^3$ Permanganatlösung, daher Eisenwert: 1000 $cm^3$ = 3·0207 *g* Eisen.

3. Gefälltes Silber 0·9183 *g* = 0·47542 *g* Eisen, 300 $cm^3$ Wasser, 30 *g* Eisenalaun, 10 $cm^3$ konzentrierte Schwefelsäure.

Verbraucht 157·38 $cm^3$ Permanganatlösung, daher Eisenwert: 1000 $cm^3$ = 3·0209 *g* Eisen.

4. Gefälltes Silber 0·8264 *g* = 0·42785 *g* Eisen, 300 $cm^3$ Wasser, 30 *g* Eisenalaun, 15 $cm^3$ konzentrierte Schwefelsäure.

Verbraucht 141·62 $cm^3$ Permanganatlösung, daher Eisenwert: 1000 $cm^3$ = 3·0211 *g* Eisen.

Daraus folgt als Eisenwert im Mittel die Zahl 3·0189, was mit dem bei elektrolytischem Eisen gefundenen Mittelwert von 3·0184 sehr gut übereinstimmt.

Die Beobachtung, daß Silber auch in kompakterer Form sich verhältnismäßig leicht in Gegenwart angesäuerten Ferrisalzes auflöst, veranlaßte den Versuch, auch Kupfer-Silberlegierungen mit Permanganat auf analoge Art zu titrieren.

Ein Verfahren, wobei Kupfer durch Titration des bei seiner Auflösung in angesäuerter Ferrisulfatlösung gebildeten Ferrosalzes bestimmt wird, ist in Mohr-Classens Lehrbuch der Titriermethode angeführt.[1] Dort verlangt aber die Vorschrift vorhergehende Ausfällung des Kupfers durch Zink in schwammiger Form, Auswaschen dieses Kupferschwammes und dann erst Auflösen im Ferrisalz. Durch diese Behandlung ist zwar die Raschheit der Auflösung gesichert, aber das Verfahren verliert etwas an Handlichkeit und es besteht die Möglichkeit, daß das Kupfer durch Verunreinigungen des Zinks selbst in seiner Reinheit geschädigt wird.

Es lassen sich nun, wie Versuche zeigten, Kupfer-Silberlegierungen unmittelbar durch angesäuerten Eisenalaun auflösen. Allerdings ist die dazu erforderliche Zeit, wenn einigermaßen kompakte Stückchen angewendet werden, ziemlich beträchtlich.

Von einem Einkronenstück wurden mit der Blechschere 10 Stückchen im Gesamtgewicht von 1·725 *g* abgeschnitten, also ziemlich große Schnitzel. Diese wurden unter Luftabschluß durch einen Kohlensäurestrom mit einer Lösung von 45 *g* Eisenalaun in 300 $cm^3$ Wasser und 10 *g* konzentrierter Schwefelsäure unter zeitweiligem Ersatz des verdampften Wassers bis zur Auflösung gekocht. Es waren dazu fünf Stunden erforderlich. Nach dem Erkalten und Verdünnen wurde das gebildete Ferrosalz mit der konzentrierteren der beiden Chamäleonlösungen titriert. Es wurden 43·97 $cm^3$ davon verbraucht, so daß der »Eisenwert« der gelösten Legierung 1·2444 *g* Eisen betrug. Aus diesen Daten berechnet sich der Silbergehalt der Legierung auf 83·57%, der Kupfergehalt zu 16·43%, während der gesetzliche Feingehalt 0·835 Teile Silber beträgt.

Durch feine Verteilung der Legierung, etwa durch Anwendung von Feil- oder Drehspänen, läßt sich die Auflösungszeit natürlich ungemein abkürzen.

Wenn es demnach auch möglich erscheint, in dem oben auseinandergesetzten Verfahren zur Urprüfung der Permanganatlösungen das Silber durch Kupfer zu ersetzen, so stehen

---

[1] A. a. O., VII. Auflage, S. 243.

der Verwirklichung dieses Gedankens doch zwei Bedenken entgegen, nämlich einmal die größere Schwierigkeit, reines Kupfer zu beschaffen und unverändert aufzubewahren, und dann der Umstand, daß die Äquivalenzverhältnisse bei Kupfer ungünstiger sind. 1 *g* Kupfer entspricht 1·7573 *g* Eisen, während 1 *g* Silber mit 0·51773 *g* Eisen äquivalent ist.

**Zusammenfassung:**

Die Urprüfung von maßanalytischen Permanganatlösungen wird in der Weise vorgenommen, daß gewogene Mengen von reinem Silber in mit Schwefelsäure angesäuerten Lösungen von reinem Eisenalaun aufgelöst werden. Dabei entsteht genau die aus den Äquivalentgewichten berechenbare Menge von Ferrosalz. Diese wird titrimetrisch bestimmt. Man titriert also schließlich eine bekannte Eisenmenge. Die Lösung des Silbers geht genügend schnell vor sich.

Das Verfahren erfordert keine besonderen Apparate und seine Ergebnisse sind ebenso genau wie bei den anderen guten, aber umständlicheren Titerstellungsmethoden.

Die dazu notwendigen Stoffe, Silber und Eisenalaun, sind leicht in genügender Reinheit zu beschaffen und aufzubewahren.

---

# Über Methyläthyloxalessigester und einige Derivate desselben

von

**Artur Mebus.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. März 1905.)

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, einen Weg zu finden, den Methyläthylacetaldehyd in guter Ausbeute darzustellen, da die bisherigen Methoden, die Reduktion des Tiglinaldehydes [1] oder die trockene Destillation des Calcium- oder Bariumsalzes der Methyläthylessigsäure mit Calcium- oder Bariumformiat, ziemlich schlechte Ausbeuten lieferten.

Von der Tatsache ausgehend, daß α-Ketonsäuren im allgemeinen und Brenztraubensäure im speziellen beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure unter gewissen Bedingungen in den entsprechenden Aldehyd übergehen,[2] versuchte ich auf Dr. Franke's Vorschlag zunächst den Methyläthyloxalessigester durch Einführung von Äthyl in den Methyloxalessigester darzustellen. Derselbe sollte durch Ketonspaltung in die Methyläthylbrenztraubensäure und diese durch Kohlendioxydabspaltung in den Methyläthylacetaldehyd übergeführt werden.

Tatsächlich wurden Methyläthyloxalessigester und Methyläthylbrenztraubensäure auf diesem Wege glatt erhalten, die Überführung der letzteren in Aldehyd gelang jedoch nicht.

---

[1] A. Lieben und S. Zeisel, Monatshefte für Chemie, VII, 55 bis 57.

[2] F. Beilstein und E. Wiegand, Berl. Ber., *17*, 841, 842.

## Methyloxalessigester.

Zur Darstellung des Methyloxalessigesters hielt ich mich im allgemeinen an die Arbeit von E. Arnold.[1] Ich trug Natrium in zirka die zehnfache Menge wasserfreien Alkohols ein, befreite das Äthylat im Wasserstoffstrom vollständig vom überschüssigen Alkohol und übergoß dasselbe nach dem Erkalten mit der zirka 14fachen Menge wasserfreien, reinen Äthers. Nun setzte ich unter fortwährendem Schütteln Oxalsäurediäthylester in geringem Überschuß zu; um die Reaktion zu beschleunigen, kann man im Wasserbad unter dem Rückflußkühler gelinde erwärmen. Das Äthylat löst sich zu einer trüben, gelblichen Flüssigkeit.

Die Reaktion dürfte folgende sein:

$$\begin{array}{c} COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + NaOC_2H_5 \rightarrow \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ C \begin{cases} ONa \\ OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{cases} \end{array}$$

Zu diesem Gemenge gab ich nun die auf Oxalester berechnete Menge Propionsäureäthylester und erwärmte zirka 10 Stunden im Wasserbad unter dem Rückflußkühler zum Sieden. Beim Erkalten erstarrte der Kolbeninhalt infolge Ausscheidens eines goldgelben, flockigen Niederschlages.

Die Reaktion dürfte folgende sein:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ C \begin{cases} ONa \\ OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{cases} \end{array} + CH_3CH_2COOC_2H_5 \rightarrow \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ C \begin{cases} ONa \\ OC_2H_5 \end{cases} \\ | \\ CHCH_3 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ CNaCH_3 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

Der Niederschlag wäre demnach die Natriumverbindung des Methyloxalessigesters.

Der Kolbeninhalt wurde mit Wasser und bis zur sauren Reaktion mit verdünnter Schwefelsäure übergossen, die ätherische Schichte abgenommen und die wässerige Lösung mit frischem

[1] E. Arnold, Annalen, *246*, 329 ff.

Äther gut durchgeschüttelt. Die ätherischen Schichten wurden vereinigt, mit Sodalösung und reinem Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Der Äther, Alkohol und unveränderte Propionester wurden im Wasserbade möglichst vollständig abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Nach einem Vorlauf von unverändertem Oxalester ging bei 10 *mm* Druck, zwischen 114 bis 116°, die Hauptmenge des Methyloxalessigesters über, der schon im Jahre 1888 von E. Arnold dargestellt worden war. Es ergaben sich 70% der theoretischen Ausbeute, eine bessere Ausbeute zu erreichen, scheint nicht möglich.

Bei längerem Stehen an der Luft zersetzt sich der Ester unter Abscheidung eines kristallinischen Körpers, wahrscheinlich Oxalsäure.

## Methyläthyloxalessigester.

Entgegen den bisherigen Versuchen,[1] im Oxalessigester ($COOC_2H_5COCH_2COOC_2H_5$) auch das zweite Wasserstoffatom der Gruppe $-CH_2-$ durch Alkyl zu ersetzen, gelang es mir ziemlich leicht, neben der Methylgruppe eine Äthylgruppe einzuführen und so den Methyläthyloxalessigester zu erhalten.

$$COOC_2H_5-CO-C(CH_3)C_2H_5-COOC_2H_5.$$

Zur Darstellung desselben bereitete ich mir durch Eintragen von Natrium in zirka die 14fache Menge vollständig trockenen Alkohols Natriumäthylat, ließ völlig erkalten, setzte einen kleinen Überschuß von Methyloxalessigester und hierauf die auf diesen berechnete Menge Jodäthyl zu und erwärmte nun unter dem Rückflußkühler solange zum Sieden, bis sich aus einer kleinen Probe auf Wasserzusatz keine schwerere Schichte mehr absetzte, was nach zirka 18 Stunden der Fall war. Während der ganzen Operation ist das Reaktionsgemisch auf das sorgfältigste vor dem Zutritt feuchter Luft zu schützen. Der

---

[1] W. Wislicenus und M. Kiesewetter erhielten den Dimethyloxalessigester durch wochenlanges Stehen des Methyloxalessigesters mit einem großen Überschuß von Jodmethyl in ganz geringer Ausbeute. Berl. Ber., *31*, 197.

Alkohol wurde nun aus dem Wasserbade vollständig abdestilliert, der Rückstand mit ziemlich viel Wasser und soviel verdünnter Schwefelsäure übergossen, daß die Lösung sauer reagierte, mit Äther gut ausgeschüttelt und die ätherische Schichte von der wässerigen Lösung getrennt. Ist der Äther von Jod gefärbt, so wird er mit Natriumthiosulfatlösung gewaschen, hierauf mit Sodalösung und reinem Wasser, über Natriumsulfat getrocknet und hierauf abdestilliert. Der Rückstand wurde im Vakuum fraktioniert. Nach einem Vorlauf ging die Hauptfraktion bei 12 *mm* Druck bei 129 bis 130° über; der harzige Rückstand war gering.

Bei nicht völligem Ausschluß von Feuchtigkeit wurde der Methyloxalessigester in Oxalester und Propionester zerlegt, die durch etwa entstandenes Ätznatron verseift wurden. Es schied sich dann in der ätherischen Lösung, nach dem Abdestillieren des Alkohols und nach dem Behandeln mit Wasser und Schwefelsäure, ein Körper ab, der, nachdem er abgesaugt, gewaschen und lufttrocken gemacht worden war, durch Titration mit kohlensäurefreier Kalilauge auf sein Molekulargewicht und mit Kaliumpermanganatlösung auf seine Oxydationsfähigkeit hin untersucht wurde. Auf Grund dieser Untersuchungen wurde er als Oxalsäure erkannt. Die entsprechende Propionsäure wurde von der übrigen Lösung nicht getrennt.

Der bei 12 *mm* Druck und 130° übergehende Körper wurde der Elementaranalyse unterworfen und es ergaben:

I. 0·2648 *g* Substanz 0·5543 *g* Kohlendioxyd und 0·1759 *g* Wasser,

II. 0·3353 *g* Substanz 0·7046 *g* Kohlendioxyd und 0·2362 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

| | Gefunden I. | Gefunden II. | Berechnet für $C_{11}H_{18}O_5$ |
|---|---|---|---|
| C | 57·09 | 57·31 | 57·38 |
| H | 7·41 | 7·83 | 7·89 |
| O | 35·5 | 34·86 | 34·73 |

Das Molekulargewicht des Körpers wurde nach Bleier und Kohn unter Verwendung von Anilin als Heizflüssigkeit

(Konstante 1060) bestimmt. Anfangsdruck zirka 15 *mm* Quecksilber.

0·0276 *g* Substanz ergaben eine Druckerhöhung von 128 *mm*.

| | Gefunden | Berechnet für $C_{11}H_{18}O_5$ |
|---|---|---|
| Molekulargewicht... | 228·6 | 230 |

Nach diesen Zahlen sieht man, daß die Äthylierung tatsächlich gelungen ist. Bei sorgfältiger Vermeidung der geringsten Spur von Feuchtigkeit gelang es, 50% der Theorie zu erhalten.

Der Methyläthyloxalessigester ist ein sehr schwach grünlichgelbes, leicht flüssiges Öl mit schwachem Geruch, der dem des Methyloxalessigesters völlig gleich ist. Beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck zersetzt er sich. Im Vakuum läßt er sich ohne Zersetzung destillieren und ist sein Siedepunkt bei 14 *mm* Druck 134°. In Wasser fast unlöslich, löst er sich leicht in Alkohol und sehr leicht in Äther.

## Säurespaltung.

Die am Oxalessigester und Methyloxalessigester vorgenommene Behandlung mit Kalilauge, wobei dieselben in Oxalsäure und die entsprechende einbasische Fettsäure zerlegt wurden, ließ vermuten, daß auch der Methyläthyloxalessigester in gleicher Weise zerlegt wurde.

Die zu erwartende Reaktion wäre folgende:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5-CO \\ \qquad\qquad\;| \\ COOC_2H_5-C-CH_3 \\ \qquad\qquad\;| \\ \qquad\quad\; C_2H_5 \end{array} + 3KOH \rightarrow \begin{array}{l} COOK \\ | \\ COOK \end{array} + KOOCCH\begin{cases} CH_3 \\ C_2H_5 \end{cases} + 2C_2H_5OH$$

Ich erhitzte 6 *g* des Esters mit einem kleinen Überschuß der theoretischen Menge möglichst konzentrierter, alkoholischer Kalilauge. Der sich bildende Niederschlag von oxalsaurem Kali und geringen Spuren kohlensaurem Kali wurde abfiltriert, in verdünnter Essigsäure gelöst, etwas erwärmt, um von der

anhaftenden Kohlensäure zu befreien und mit kochender Calciumchloridlösung das Calciumsalz gefällt. Dieses wurde abfiltriert, gewaschen, getrocknet, im Platintiegel verbrannt und geglüht.

0·1052 *g* des Salzes ergaben 0·0458 *g* Calciumoxyd.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_2O_4Ca$ |
|---|---|---|
| CaO ....... | 43·54 | 43·75 |

Das Filtrat der alkoholischen Kalilauge wurde eingedampft, mit möglichst wenig Wasser aufgenommen, sorgfältig neutralisiert und mit Silbernitrat das Silbersalz der Säure gefällt, dieses wurde abfiltriert, getrocknet und im Porzellantiegel geglüht.

0·1812 *g* des Salzes ergaben 0·0931 *g* metallisches Silber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_5H_9O_2Ag$ |
|---|---|---|
| Ag ........ | 51·38 | 51·44 |

Das Silbersalz war das der Methyläthylessigsäure, ein neuer Beweis, daß das Wasserstoffatom der Gruppe $-CH(CH_3)-$ durch die Methylgruppe ersetzt worden war.

**Ketonspaltung.**

Um die gewünschte α-Ketonsäure zu erhalten, mußte ich die Ketonspaltung meines Oxalessigesters durchführen.

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5-CO \\ \quad\quad\quad\quad\;\; | \\ COOC_2H_5-C-CH_3+2\,HOH = COOHCOCH\left\langle\begin{array}{l}CH_3\\C_2H_5\end{array}\right. +CO_2 \\ \quad\quad\quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\quad\quad C_2H_5 \end{array}$$
$$+2\,C_2H_5OH.$$

Zu diesem Zweck erhitzte ich den Ester mit zirka der 20fachen Gewichtsmenge verdünnter Schwefelsäure von dem Verhältnisse 1 : 9 solange zum Sieden unter dem Rückflußkühler, bis aller Ester unter Kohlendioxydabspaltung in Lösung

ging, was nach zirka 15stündigem Kochen eintrat. Bei konzentrierterer Schwefelsäure tritt die Säurespaltung in größerem Maße ein, was übrigens nie vollständig zu vermeiden war. Die wässerige Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt, der Äther über Natriumsulfat getrocknet und abgedampft. Der Rückstand wurde im Vakuum fraktioniert. Nach einem geringen Verlauf ging bei 21 *mm* Druck und 90° ein Körper über, der schließlich in der Vorlage erstarrte; der harzige Rückstand war gering.

Es ließ sich vermuten, daß der Körper die erwartete

**Methyläthylbrenztraubensäure**

sei. Bei der Elementaranalyse ergaben:

0·289 *g* Substanz 0·5872 *g* Kohlendioxyd und 0·1935 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_6H_{10}O_3$ |
|---|---|---|
| C ......... | 53·43 | 55·38 |
| H ......... | 7·44 | 7·69 |
| O ......... | 37·13 | 36·93 |

Das Molekulargewicht der Säure wurde durch Titration bestimmt.

1·4833 *g* Säure verbrauchten 57·43 *cm*³ einer $^n/_5$ kohlensäurefreien Kalilauge (Indikator: Phenolphtaleïn).

| | Gefunden | Berechnet für $C_6H_{10}O_3$ |
|---|---|---|
| Molekulargewicht . | 129·55 | 130 |

Danach ist es wohl kein Zweifel, daß wir die erwartete α-Ketonsäure vor uns hatten.

In ganz reinem Zustand ist sie ein weißer, kristallinischer Körper, der bei 30·5° schmilzt. Es ist sehr schwer, die Säure rein zu erhalten, da sie von der zugleich entstehenden Methyläthylessigsäure infolge der Nähe ihrer Siedepunkte äußerst schwer zu trennen ist. Bei 21 *mm* Druck siedet sie bei 90°. Sie besitzt einen durchdringenden Geruch nach Süßholzextrakt, sie

ist ziemlich flüchtig, besonders mit Wasserdampf und in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich.

Bei einem Versuch, den Methyläthyloxalessigester mit verdünnter Schwefelsäure im geschlossenen Rohr auf 150° zu erhitzen, entstand zum größten Teil Methyläthylessigsäure.

## Salze der α-Ketonsäure.

Silbersalz. Die Säure wurde in möglichst wenig Wasser gelöst, mit Ammoniak neutralisiert und das Salz mit konzentrierter Silbernitratlösung gefällt. Das Salz wurde abgesaugt, getrocknet und im Porzellantiegel geglüht.

0·2786 *g* des Salzes ergaben 0·1254 *g* metallisches Silber.

In 100 Teilen

| | Gefunden | Berechnet für $C_6H_9O_3Ag$ |
|---|---|---|
| Ag | 45·01 | 45·33 |

Das Silbersalz besteht aus weißen, kristallinischen Blättchen, die durch den Sauerstoff der Luft schnell verfärbt werden. In Wasser ist es schwer löslich.

Calciumsalz. Es wurde erhalten, indem ich die wässerige Lösung der Säure in der Wärme mit reinem Calciumcarbonat digerierte. Die wässerige Lösung wurde am Wasserbad eingeengt und hierauf über Schwefelsäure im Vakuum bis zur feuchten Masse getrocknet. Das Kalksalz schied sich in weißen, kristallinischen Blättchen ab, die in heißem Wasser leichter löslich waren als in kaltem, dagegen in Alkohol und Äther fast gar nicht. Ein Teil des Salzes wurde abgesaugt, zwischen Filtrierpapier möglichst von Feuchtigkeit befreit und im Toluoltrockenschrank bei 105° bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

0·2302 *g* des Salzes erlitten einen Gewichtsverlust von 0·0255 *g*.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $(C_6H_9O_3)_2Ca+2H_2O$ | Berechnet für $(C_6H_9O_3)_2Ca+3H_2O$ |
|---|---|---|---|
| $H_2O$ | 11·08 | 10·78 | 15·34 |

Das im Toluolschrank getrocknete Salz wurde im Platintiegel bis zum konstanten Gewicht geglüht.

0·2047 *g* des Salzes ergaben 0·0287 *g* Calciumoxyd.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $(C_8H_9O_3)_2Ca$ |
|---|---|---|
| CaO ....... | 14·02 | 13·83 |

Das Calciumsalz der Methyläthylbrenztraubensäure kristallisiert demnach mit zwei Molekülen Kristallwasser.

**Phenylhydrazon der Methyläthylbrenztraubensäure.**

Die wässerige Lösung der Säure wurde mit einem Überschuß von Phenylhydrazinacetat versetzt, wobei nach einer milchigen Trübung ein gelber, flockiger Niederschlag von Phenylhydrazon der Methyläthylbrenztraubensäure ausfiel.

$$COOHCOCH\langle{}^{CH_3}_{C_2H_5} + C_6H_5NH—NH_2 \rightarrow COOHC(=N—NHC_6H_5)CH\langle{}^{CH_3}_{C_2H_5}$$

Dasselbe wurde aus einem Gemenge von Wasser und Alkohol, das ebensoviel Alkohol enthielt, um den Niederschlag zu lösen, umkristallisiert. Bei langsamem Erkalten setzte sich das Phenylhydrazon in feinen gelben Nädelchen ab. Diese wurden abgesaugt und über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet.

Bei einer Dumas'schen Stickstoffbestimmung ergaben 0·474 *g* Substanz 52 $cm^3$ Stickstoff, bei 775·1 *mm* Barometerstand und +24° C. Temperatur.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{12}H_{16}O_2N_2$ |
|---|---|---|
| N ......... | 12·56 | 12·73 |

Bei der Elementaranalyse ergaben 0·1997 *g* Substanz 0·478 *g* Kohlendioxyd und 0·1314 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{12}H_{16}O_2N_2$ |
|---|---|---|
| C........ | 65·3 | 65·45 |
| H ....... | 7·31 | 7·27 |

Der Schmelzpunkt des Hydrazons war nach acht Minuten Erhitzen bei 130°.

## Behandlung der α-Ketonsäure mit Schwefelsäure.

Mein Versuch, den Methyläthyloxalessigester im geschlossenen Rohr mit 10prozentiger Schwefelsäure zu erhitzen, hätte, nach einer Arbeit von Beilstein und Wiegand[1] mit Brenztraubensäure, erwarten lassen, daß dabei auch eine nachweisbare Menge von Methyläthylacetaldehyd entstanden wäre, was jedoch nicht der Fall war, sondern es entstand, wie schon erwähnt, größtenteils Methyläthylessigsäure.

Um die Wirkung nun zu erhöhen, erhitzte ich die Ketonsäure mit der zirka 20fachen Gewichtsmenge verdünnter Schwefelsäure von dem Verhältnisse 1 : 1 mehrere Stunden im Kohlensäurestrom unter dem Rückflußkühler. Da sich nicht die geringste Veränderung zeigte, destillierte ich solange im Kohlensäurestrom ab, bis sich der Kolbeninhalt zu färben begann, hierauf leitete ich heißen Wasserdampf durch. Das wässerige Destillat jedoch zeigte keine Aldehydreaktion und es gelang mir, aus demselben fast die ganze verwendete Menge der α-Ketonsäure zurückzugewinnen.

Es zeigte sich also, daß auch 50prozentige und noch stärkere Schwefelsäure selbst bei längerem Kochen die gewünschte Kohlendioxydabspaltung nicht bewirken konnte.

## Reduktion der α-Ketonsäure.

Die Reduktion der Trimethylbrenztraubensäure zur Trimethyläthylidenmilchsäure[2] ließ vermuten, daß auch die

---

[1] F. Beilstein und E. Wiegand, Berl. Ber., *17*, 841, 842.

[2] Glücksmann, Monatshefte für Chemie, X, 779.

Methyläthylbrenztraubensäure bei der Reduktion mit Natriumamalgam glatt in die entsprechende α-Oxysäure übergehen würde.

Zu diesem Zwecke wurde die wässerige Lösung der Ketonsäure mit der doppelten theoretischen Menge vierprozentigem, reinem Natriumamalgam versetzt, auf 10 *g* Säure 180 *g* Amalgam und bei fortwährendem Durchleiten eines Kohlensäurestroms längere Zeit stehen gelassen. Schon nach drei Stunden ergab die wässerige Lösung mit Phenylhydrazinacetat nicht die geringste milchige Trübung, so daß die Reduktion als vollständig angesehen werden konnte. Die Lösung wurde in Schacherl's Extraktionsapparat ausgeäthert, um neutrale Produkte zu entfernen, hierauf mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und die Säure nun von neuem ausgeäthert und der Äther im Vakuum über Schwefelsäure zum Verdunsten gebracht, wobei ein stark säuerlich riechender Körper zurückblieb, der fast vollständig der theoretisch zu erwartenden Menge der Oxysäure entsprach.

Bei der Elementaranalyse ergaben 0·2473 *g* Substanz 0·4915 *g* Kohlendioxyd und 0·2035 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für | |
|---|---|---|---|
| | | $C_6H_{12}O_3$ | $C_6H_{10}O_3$ |
| C........ | 54·21 | 54·54 | 55·38 |
| H........ | 9·14 | 9·09 | 7·69 |
| O........ | 36·65 | 36·37 | 36·93 |

Die Säure ist demnach die Methyläthyläthylidenmilchsäure

$$COOHCHOHCH(CH_3)C_2H_5$$

Sie ist ein weißer kristallinischer Körper, zerfließt schnell an der Luft und schmilzt bei Handwärme.

## Salze der α-Oxysäure.

Silbersalz. Die wässerige Lösung der Säure wurde sorgfältig neutralisiert und mit konzentrierter Silbernitratlösung das Silbersalz gefällt. Dasselbe wurde abgesaugt, auf einer

Tonplatte über Schwefelsäure getrocknet und im Porzellantiegel geglüht.

0·197 *g* des Salzes ergaben 0·0882 *g* metallisches Silber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_6H_{11}O_3Ag$ | Berechnet für $C_6H_9O_3Ag$ |
|---|---|---|---|
| Ag....... | 44·77 | 44·96 | 45·33 |

Das Silbersalz ist ein weißer kristallinischer Körper, der sich, dem Licht ausgesetzt, schnell verfärbt.

Zinksalz. Die Säure wurde mit in Wasser aufgeschlemmtem Zinkcarbonat am Wasserbad längere Zeit digeriert und hierauf warm filtriert und mit warmem Wasser nachgewaschen. Das Filtrat wurde über Schwefelsäure bis zur feuchten Konsistenz eingeengt, das Salz durch Abdrücken mit trockenem Filtrierpapier möglichst von Feuchtigkeit befreit und im Toluoltrockenschrank bei 105° bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

0·2129 *g* des Salzes erlitten einen Gewichtsverlust von 0·0227 *g*.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $(C_6H_{11}O_3)_2Zn+2H_2O$ | Berechnet für $(C_6H_{11}O_3)_2Zn+3H_2O$ |
|---|---|---|---|
| $H_2O$...... | 10·66 | 9·9 | 14·15 |

Das im Toluoltrockenschrank bei 105° getrocknete Salz wurde im Porzellantiegel verbrannt und geglüht.

0·1902 *g* des Salzes ergaben 0·0482 *g* Zinkoxyd.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $(C_6H_{11}O_3)_2Zn$ |
|---|---|---|
| ZnO........... | 25·29 | 25·13 |

Das Zinksalz der Methyläthyläthylidenmilchsäure kristallisiert demnach in Blättchen mit zwei Molekülen Kristallwasser.

**Behandlung der α-Oxysäure mit Schwefelsäure.**

Gleichwie Erlenmeyer bei der Behandlung der Äthylidenmilchsäure mit Schwefelsäure Acetaldehyd erhielt, konnte man erwarten, bei der Behandlung meiner α-Oxysäure mit Schwefelsäure den Methyläthylacetaldehyd zu erhalten. Ich hielt mich dabei an die ähnliche Arbeit von Glücksmann [1] und erwärmte die Säure mit 3 bis 4 Teilen 90prozentiger Schwefelsäure auf dem Wasserbad unter dem Rückflußkühler solange auf 70° bis keine Gasentwicklung mehr stattfand. Das entweichende Gas war nicht Kohlensäure, sondern wohl ohne Zweifel wie bei Glücksmann Kohlenoxyd.

Der Kolbeninhalt, der sich im Verlauf der Reaktion etwas verfärbte, wurde mit der zirka 20fachen Menge Wasser verdünnt und die Hälfte der Lösung abdestilliert. Mit dem ersten Teil des überdestillierten Wassers ging ein braunes Öl über, das auf dem Wasser schwamm. Das Öl zeigte die Eigenschaften der Aldehyde nicht, doch reduzierte es ammoniakalische Silberlösung, was aber möglicherweise etwas mitübergegangener Oxysäure zuzuschreiben ist. Die zurückgebliebene wässerige Lösung wurde ausgeäthert. Der nach dem Vertreiben des Äthers zurückgebliebene Rückstand reagierte sauer und hatte genau denselben Geruch wie die Oxysäure. Es liegt daher die Vermutung nahe, daß auch noch unveränderte Säure zurückgeblieben war. Es scheint danach, daß auf diese Weise der erwartete Aldehyd nicht erhalten wird.

Die α-Oxysäure auch mit verdünnter Schwefelsäure zu behandeln, mußte ich leider unterlassen, da mir keine Oxysäure mehr zur Verfügung stand.

---

Am Ende meiner Ausführungen ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Hofrat Prof. Adolf Lieben für das freundliche Interesse, mit der er meine Arbeit verfolgte, sowie den Herren Dr. Franke und Dr. Hochstetter für die Anregungen und Ratschläge, die sie mir in reichlichem Maße zu teil werden ließen, wärmstens zu danken.

[1] Glücksmann, Monatshefte für Chemie, XII, 356.

# Über die Kondensation von synthetischem Isopropylacetaldehyd mit Formaldehyd

von

**Richard Lichtenstern.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

**(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Februar 1905.)**

Kondensationen aliphatischer Aldehyde mit Formaldehyd wurden bereits mehrfach durchgeführt. Unter anderem kondensierte Hosaeus [1] Propionaldehyd mit Formaldehyd unter Anwendung von Ätzkalk und gelangte so zu einem Homologen des Glyzerins, dem Pentaglyzerin. Koch und Zerner [2] studierten ebenfalls die Kondensation von Propion- mit Formaldehyd, und zwar verwendeten sie als kondensierende Agentien Pottasche und alkoholisches Kali. Wessely [3] unterzog die Kondensationsprodukte aus Isobutyraldehyd und Formaldehyd seiner Untersuchung. Über Anregung des Herrn Hofrates Lieben führte ich nun die Kondensation des nächst höheren Homologen, des Isopropylacetaldehydes mit Formaldehyd durch. Gemäß der von Lieben aufgestellten Regel für Aldehydkondensationen [4] stand zu erwarten, daß sich zwei Moleküle des letzteren an die der Aldehydgruppe benachbarte $CH_2$-Gruppe anlagern würden. Der zu den Versuchen verwendete Isopropylacetaldehyd wurde von mir gleichzeitig mit Rainer und Ehrenfreund synthetisch dargestellt, und zwar zunächst

---

1 Annalen, 276, p. 76 u. f.

2 Monatshefte für Chemie, 1901, p. 443.

3 Ebenda, 1900.

4 Ebenda, 1901, p. 289.

durch trockene Destillation des Kalksalzes der zugehörigen Säure mit ameisensaurem Kalk, in weiterer Folge mittels der von Grignard und Tissier angegebenen Methode der magnesiumorganischen Verbindungen,[1] durch Darstellung des Amylalkohols (Isobutylkarbinol) und Oxydation desselben nach der Lieben'schen Methode zu Aldehyd. Beide Darstellungsweisen seien hier nur kurz skizziert; ausführlich berichtet hierüber J. Rainer in seiner Arbeit.[2]

Ausgangsmaterial bei ersterer Methode war Malonsäureester, der in die Natriumverbindung, dann durch Reaktion mit Isopropyljodid in Isopropylmalonsäureester überführt wurde. Durch Verseifung und Kohlensäureabspaltung gelangten wir zur Isopropylessigsäure, deren Kalksalz mit ameisensaurem Kalk der trockenen Destillation unterzogen, den Isopropylacetaldehyd ergab.

$$(CH_3)_2:CH.CH_2.CO\vdots Oca + H\vdots COOca = (CH_3)_2:CH.CH_2.C\langle^{H}_{O} + CaCO_3$$

Ausgangsmaterial bei der Grignard'schen Synthese war Isobutylbromid, an das Magnesium und Formaldehyd angelagert wurde. Hydrolyse des entstandenen Reaktionsproduktes ergab den Amylalkohol, der durch Oxydation in Aldehyd überführt wurde.

$$(CH_3)_2:CH.CH_2Br + Mg = (CH_3)_2:CH.CH_2MgBr$$

$$(CH_3)_2:CH.CH_2MgBr + C\begin{matrix} /\!/ O \\ - H \\ \backslash H \end{matrix} = (CH_3)_2:CH.CH_2C\begin{matrix} / OMgBr \\ - H \\ \backslash H \end{matrix}$$

$$(CH_3)_2:CH.CH_2C\begin{matrix} / OMgBr \\ - H \\ \backslash H \end{matrix} + HOH =$$

$$= (CH_3)_2:CH.CH_2.C\begin{matrix} / OH \\ - H \\ \backslash H \end{matrix} + Mg\langle^{OH}_{Br}$$

---

[1] Comptes rendus, Bd. 134, p. 107/8; Annales d. Ch. et Ph., 1901.

[2] Monatshefte für Chemie, 1900.

Der durch Oxydation dieses Alkohols dargestellte Aldehyd (vom Siedepunkt 92 bis 94°) wurde zur Kondensation verwendet.

### Kondensation von 1 Molekül Isopropylacetaldehyd mit 2 Molekülen Formaldehyd unter Anwendung von Pottasche.

In 55 *g* käuflicher Formalinlösung (von Schering, mit einem angenommenen Gehalt von 38% $CH_2O$) wurden 34 *g* feste Pottasche eingetragen, so daß, auf den Wassergehalt der Formalinlösung berechnet, eine gesättigte (50prozentige) Pottaschelösung resultierte. Dabei trübte sich anfangs die Flüssigkeit (wahrscheinlich durch Polymerisation des Formaldehyds), welche Trübung bald verschwand. Nun wurden 30 *g* des nach obiger Methode dargestellten Isopropylacetaldehyds dazugegeben und umgeschüttelt, wobei starke Erwärmung eintrat, weshalb ich mit Wasserleitungswasser kühlte. Das Gemenge wurde unter Kühlung bei zeitweiligem Schütteln einen halben Tag stehen gelassen, hierauf im Schüttelapparat zwei Tage geschüttelt. Über einer wässerigen Flüssigkeit hatte sich eine sirupöse, schwach gelblich gefärbte Schicht abgeschieden, die in Äther aufgenommen wurde. Auch die wässerige Flüssigkeit wurde mit Äther extrahiert, beide ätherischen Lösungen gemengt, über frisch geglühtem Natriumsulfat getrocknet, dann der Äther durch schwaches Erwärmen abgedampft. Den nunmehr restierenden Sirup ließ ich längere Zeit im Vakuum stehen, doch konnte die Substanz nicht zur Kristallisation gebracht werden; ebensowenig gelang es, sie im Vakuum zu destillieren. Gleich bei gelindem Erwärmen unter einem Druck von 15 *mm* stiegen Gasblasen aus der Flüssigkeit auf; erwärmte ich mehr, so entwickelte sich ein weißer Rauch, der sich im Kühlrohr als weißer Belag (polymerer Formaldehyd) absetzte, wobei gleichzeitig das Vakuum verschwand. Ich mußte also auf eine Reindarstellung des Körpers verzichten (selbst nach monatelangem Stehen im Vakuum gelang es nicht, die Substanz zur Kristallisation zu bringen) und unterzog ihn nur insoweit einer Reinigung, daß ich ihn einige Zeit unter vermindertem Druck stehen ließ. Die Elementaranalyse dieses Körpers ergab:

0·2415 *g* Substanz verbrannten zu 0·5053 *g* $CO_2$ und 0·2175 *g* $H_2O$.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_7H_{14}O_3$ |
|---|---|---|
| C ......... | 57·06 | 57·53 |
| H ......... | 10·01 | 9·60 |

Das Analysenresultat war demnach ein ziemlich günstiges. In der Folge wurden aus diesem Rohaldol folgende Körper dargestellt.

## Oxim.

4·75 *g* Hydroxylaminchlorhydrat wurden in wenig Wasser gelöst, mit 3·60 *g* trockener Soda neutralisiert, mit konzentriertem Alkohol versetzt, vom ausgeschiedenen Kochsalz abfiltriert und mit 10 *g* des Aldols gemischt. Nach 24stündigem Stehen wurde auf dem Wasserbade 5 Stunden unter Rückfluß gekocht, wobei schwache Gelbfärbung eintrat. Dann wurde (unter vermindertem Druck) der Alkohol größtenteils abgedampft, der Rest in Äther aufgenommen und im Vakuum über Schwefelsäure abgedunstet. Es hinterblieb ein mit viel Sirup durchsetzter Kristallbrei, der auf Tonplatten gestrichen wurde. Die Kristalle wurden mit trockenem Äther, in dem sie fast unlöslich sind, gewaschen und aus heißem Wasser, in dem sie sich leicht lösen, umkristallisiert. Dabei schieden sich prächtige Kristalle in Gruppen und Büscheln ab. Beim Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum war keine Gewichtsabnahme bemerkbar. Der Schmelzpunkt lag bei 93° C.

Die Elementaranalyse der Substanz ergab:

I. 0·155 *g* Substanz gaben 0·2961 *g* $CO_2$ und 0·1252 *g* $H_2O$.
II. 0·1836 *g* Substanz gaben 0·3508 *g* $CO_2$ und 0·1532 *g* $H_2O$.

Stickstoffbestimmung nach Dumas:

0·1332 *g* Substanz gaben bei 22° C. und 745 *mm* Barometerstand 10·5 $cm^3$ N.

In 100 Teilen:

| | Gefunden I. | Gefunden II. | Berechnet für $C_7H_{15}NO_3$ |
|---|---|---|---|
| C ...... | 52·10 | 52·11 | 52·17 |
| H ...... | 8·98 | 9·27 | 9·32 |
| N ...... | — | 8·74 | 8·69 |

Die Reaktion war also folgendermaßen verlaufen:

$$(CH_3)_2:CH.\overset{\overset{CH_2OH}{\cdot}}{\underset{\underset{CH_2OH}{\cdot}}{C}}.C\overset{H}{\leqq}O + H_2NOH = (CH_3)_2:CH.\overset{\overset{CH_2OH}{\cdot}}{\underset{\underset{CH_2OH}{\cdot}}{C}}.C\overset{H}{\leqq}NOH + H_2O$$

Aus diesem Oxim wurde das

### Nitril

dargestellt. 4 *g* des umkristallisierten Oxims wurden mit 20 *g* Essigsäureanhydrid am Drahtnetz unter Rückfluß eine halbe Stunde lang gelinde gekocht (zum gelinden Sieden erhitzt), gekühlt in Wasser gegossen, eine Zeit lang zur Hydratisierung des unangegriffenen Anhydrids stehen gelassen und mit Soda neutralisiert. Die nun obenauf schwimmende bräunlichgelbe Schicht wurde in Äther aufgenommen, über frischgeglühtem Natriumsulfat getrocknet, dann der Äther abgedunstet und im Vakuum destilliert. Unter einem Druck von 18 *mm* ging nach einigen Tropfen Vorlauf, der stark nach Essigsäure roch, die Hauptmenge zwischen 165 bis 168° als gelbliche Flüssigkeit von schwach brenzlichsaurem, unangenehmem Geruch über.

Die Elementaranalyse ergab:

I. 0·1724 *g* Substanz verbrannten zu 0·3648 *g* $CO_2$ und 0·1154 *g* $H_2O$.

II. 0·1836 *g* Substanz verbrannten zu 0·3910 *g* $CO_2$ und 0·1232 *g* $H_2O$.

Stickstoffbestimmung nach Dumas:

0·1708 *g* Substanz gaben bei 27° C. und 746 *mm* Barometerstand 10 $cm^3$ N.

In 100 Teilen:

| | Gefunden I. | Gefunden II. | Berechnet für $C_{11}H_{17}NO_4$ |
|---|---|---|---|
| C | 57·70 | 58·08 | 58·15 |
| H | 7·44 | 7·45 | 7·49 |
| N | — | 6·34 | 6·17 |

Die Reaktion läßt sich folgendermaßen darstellen:

$$(CH_3)_2 : CH . \overset{CH_2OH}{\underset{CH_2OH}{C}} . C \overset{H}{\leqslant} NOH + 3(CH_3CO)_2O =$$

$$= (CH_3)_2CH . \overset{CH_2OOC.CH_3}{\underset{CH_2OOC.CH_3}{C}} . C \equiv N + 4CH_3CO_2H.$$

Die Verseifung des Nitrils konnte ich wegen zu geringer Menge des Körpers nicht mehr durchführen. Ich unternahm noch die Reduktion des Aldols.

## Reduktion.

10 *g* Aldol wurden in Wasser gegossen, soviel als gerade zur Lösung nötig Äthylalkohol zugesetzt und in die Lösung aus 12·5 *g* Aluminiumblech frisch bereitetes Amalgam eingetragen. Es trat gleich unter Erwärmung starke Wasserstoffentwicklung ein, nach zwei Tagen war das Amalgam nahezu verbraucht. Es wurde nun vom Schlamm abgesaugt, filtriert, vom Filtrat bei vermindertem Druck zunächst durch schwaches Erwärmen der Alkohol abdestilliert, der resultierende Sirup einige Tage im Vakuum über Schwefelsäure stehen gelassen, nachdem sich keine Kristalle abgeschieden, der Destillation im Vakuum unterzogen. Bei 15 *mm* Druck ging zwischen 156 bis 158° eine rasch dick werdende Flüssigkeit über, die der Elementaranalyse unterzogen wurde.

0·2298 *g* Substanz gaben 0·4802 *g* $CO_2$ und 0·2250 *g* $H_2O$.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_7H_{16}O_3$ |
|---|---|---|
| C ......... | 56·98 | 56·76 |
| H ......... | 10·88 | 10·81 |

Es konnte sich aus dem Aldol nur ein dreiwertiger Alkohol gebildet haben, der ein Homologes des Glyzerins mit 7 Kohlenstoffatomen darstellt.

$$(CH_3)_2:CH.\overset{\overset{\displaystyle CH_2OH}{\cdot}}{\underset{\underset{\displaystyle CH_2OH}{\cdot}}{C}}.C\Big\langle\begin{matrix}H\\O\end{matrix} + H_2 = (CH_3)_2:CH.\overset{\overset{\displaystyle CH_2OH}{\cdot}}{\underset{\underset{\displaystyle CH_2OH}{\cdot}}{C}}.CH_2OH$$

Durch Veresterung der drei OH-Gruppen gelangte ich zum Triacetat. Auffallend war bei der Reduktion die ziemlich schlechte Ausbeute (aus 10 *g* Aldol zirka 4 *g*) an dem Reduktionsprodukt. Es lag, da unangegriffenes Aldol nicht nachgewiesen werden konnte, der Gedanke nahe, daß sich ein Teil des Aldols bei der Reduktion zersetzte. Tatsächlich konnte in dem abdestillierten Alkohol schon dem Geruch nach Formaldehyd wahrgenommen werden. Bei der Fraktionierung des abdestillierten Alkohols unter gewöhnlichem Druck blieb ein über 100° siedender Rest, der deutlich nach Amylalkohol roch. Der genaue Siedepunkt konnte nicht ermittelt werden. Es ist also anzunehmen, daß sich ein Teil des Aldols unter Rückbildung der beiden Aldehyde zersetzte, wobei ein Teil des Formaldehyds wohl unangegriffen blieb, der andere Teil, wie auch der Isopropylacetaldehyd zu den betreffenden Alkoholen reduziert wurde.

## Triacetat.

3 *g* des Reduktionsproduktes wurden mit 3 *g* entwässertem Natriumacetat und 15 *g* Essigsäureanhydrid 5 Stunden am Rückflußkühler gekocht, das Gemisch dann in Wasser gegossen, neutralisiert, in Äther aufgenommen und nach dem Abdunsten des Äthers im Vakuum destilliert. Unter 15 *mm* Druck ging bei 168 bis 170° eine klare, farblose, bald dicker werdende Flüssigkeit von schwach säuerlichem Geruch über.

Die Elementaranalyse ergab:

0·2490 *g* Substanz verbrannten zu 0·5212 *g* $CO_2$ und 0·1798 *g* $H_2O$.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{13}H_{22}O_6$ |
|---|---|---|
| C ......... | 57·08 | 56·93 |
| H ......... | 8·01 | 8·03 |

Die Analyse stimmte auf den Körper $C_{13}H_{22}O_6$, oder in Strukturformel

$$(CH_3)_2.CH.\overset{\displaystyle CH_2OOCCH_3}{\underset{\displaystyle CH_2OOCCH_3}{C}}—CH_2OOCCH_3$$

Nach den Resultaten dieser oben skizzierten Versuche zu schließen, hat sich demnach die Kondensation in der gleich eingangs vermuteten Art vollzogen.

$$(CH_3)_2:CH.CH_2C\langle{}^{H}_{O} + 2CH_2O = (CH_3)_2:CH.\overset{\displaystyle CH_2OH}{\underset{\displaystyle CH_2OH}{C}}.C\langle{}^{H}_{O}$$

---

Meine Mitteilungen schließend, erlaube ich mir noch meinem hochverehrten Lehrer Herrn Hofrat Lieben für seine gütige Anregung und Unterstützung während meiner Arbeiten, wie auch Herrn Prof. Dr. Pomeranz meinen schuldigen Dank abzustatten.

---

# Über abnormale Salze von Betaïnen und Pyridincarbonsäuren

von

stud. phil. **Richard Turnau.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. März 1905.)

Veranlaßt durch ihre Beobachtungen über das abnormale Verhalten des Papaverinsäuremethylbetaïns[1] bei der kombinierten Methoxyl-Methylimidbestimmung, haben Goldschmiedt und Hönigschmid[2] zahlreiche Betaïne von Pyridincarbonsäuren auf ihr Verhalten zu siedender Jodwasserstoffsäure geprüft und gefunden, daß an $\alpha$-Kohlenstoff gebundenes Carbonyl

$$O = C-C-\overset{/}{N}-CH_3$$

die leichte Abspaltbarkeit des Alkyls vom Stickstoff bewirke, während analog zusammengesetzte Körper, die jedoch statt am $\alpha$-, am $\beta$- oder $\gamma$-Kohlenstoffatom substituiert waren, bei der Temperatur der siedenden Jodwasserstoffsäure selbst bei dreistündigem Kochen keine Spur Jodalkyl abspalteten.

Ich habe nun über Aufforderung des Herrn Prof. Goldschmiedt die vorliegende Arbeit begonnen, in der Absicht, neues Material über den Einfluß negativer Orthosubstituenten

---

[1] Monatshefte für Chemie, XXIV, p. 681 ff. (1903).

[2] Monatshefte für Chemie, XXIV, p. 707 (1903).

auf die Abspaltbarkeit von an Stickstoff gebundenem Alkyl beizubringen.

Gleich die ersten Versuche, welche zu diesem Behufe ausgeführt wurden, lieferten indessen so interessante Resultate nach anderer Richtung, daß das ursprünglich erstrebte Ziel vorerst außer acht gelassen werden mußte.

Da Goldschmiedt und Hönigschmid das Äthylbetaïn der Picolinsäure neben den Methylderivaten der isomeren Säuren untersucht hatten, wollte ich, der besseren Vergleichbarkeit halber, das Methylbetaïn der Picolinsäure darstellen und auf sein Verhalten zu Jodwasserstoffsäure prüfen, da es a priori nicht unmöglich war, daß Jodmethyl respektive Jodäthyl verschieden fest am Stickstoff haften.

## Einwirkung von Jodmethyl auf Picolinsäure.

Die bisher angegebenen Methoden zur Darstellung des Picolinsäurebetaïns sind infolge der großen Löslichkeit und Zerfließlichkeit der Substanz wenig ergiebig. Darum versuchte ich durch Erhitzen von Picolinsäure mit Jodmethyl direkt zum Ziele zu gelangen, da ja für die beabsichtigte Behandlung mit Jodwasserstoff freies Betaïn sowie dessen Jodhydrid in gleicher Weise geeignet sind.

Picolinsäure und Jodmethyl vereinigen sich beim Erhitzen im Einschmelzrohr bereits bei 100°.

Etwa 3 *g* Picolinsäure wurden mit einem Überschuß von Jodmethyl 7 Stunden auf 100° erhitzt. Das Rohr war nach dem Erkalten von einem harten Kristallkuchen erfüllt und zeigte beim Öffnen keinen Überdruck, ein Zeichen, daß keine Abspaltung von Kohlendioxyd eingetreten war, wie sie bei einer $\alpha$-carboxylierten Substanz erwartet werden konnte.

Von den verschiedenen Methoden, das Reaktionsprodukt zu isolieren, hat sich folgende als zweckmäßigste erwiesen. Man läßt das noch vorhandene Jodmethyl abtropfen, entfernt den Kristallkuchen mechanisch aus der Röhre, preßt ihn auf Ton ab, wäscht ihn in einer Reibschale wiederholt mit Äther und kristallisiert schließlich aus Methyl- oder Äthylalkohol um.

Es resultieren lange, hellgelb gefärbte Nadeln, die sich zwischen 154° und 158° zersetzen. Die Substanz löst sich leicht in Wasser, schwer in Methyl- und Äthylalkohol, woraus sie sich sehr gut umkristallisieren läßt, und Eisessig, aus dem sie jedoch schlecht kristallisiert; sie ist unlöslich in Benzol, Äther, Aceton. Besonders schöne Kristalle erhält man, wenn man die alkoholische Lösung der Substanz mit Essigester versetzt. Die zur Kontrolle der Reinheit des Präparates, das nach allen bisherigen Erfahrungen als der Körper

—COOH
N
J $CH_3$

anzusprechen war, ausgeführte Jodbestimmung und die in der Folge vorgenommene vollständige Analyse ergaben durchaus unerwartete Resultate.

I. 0·5154 *g* Substanz lieferten 0·2996 *g* Jodsilber.[1]
II. 0·2310 *g* Substanz lieferten 0·3484 *g* $CO_2$ und 0·0753 *g* $H_2O$.
III. 0·2080 *g* Substanz lieferten 0·3158 *g* $CO_2$ und 0·0683 *g* $H_2O$.
IV. 0·2661 *g* Substanz lieferten 16·8 $cm^3$ feuchten N; $t = 21$, $b = 743$ *mm*.
V. (Methylimidbestimmung.) 0·1892 *g* Substanz lieferten 0·2210 *g* Jodsilber.
VI. (Methylimidbestimmung.) 0·1809 *g* Substanz lieferten 0·2095 *g* Jodsilber.

[1] Bezüglich der Jodbestimmung möchte ich mir erlauben, folgendes anzuführen. Ich habe die gewogene Substanz in einem mit eingeschliffenem Glasstöpsel versehenen Glaszylinder in Wasser gelöst und die Lösung mit feuchtem überschüssigen Silberoxyd ordentlich durchgeschüttelt. Nachdem der Silberniederschlag sich klar abgesetzt hatte, wurde quantitativ abfiltriert, gut gewaschen und schließlich der Filterrückstand mit verdünnter Salpetersäure behandelt, wobei sich das Silberoxyd löste, das Silberjodid zurückblieb. Die Jodbestimmung konnte auf die Weise bequem und ohne Substanzverlust ausgeführt werden, da ja aus dem Filtrat des ursprünglichen Silberniederschlages das freie Betaïn, respektive seine Halogenderivate sehr leicht wieder zu gewinnen sind.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | I. | II. | III. | IV. | V. | VI. |
| C........ | — | 41·15 | 41·4 | — | — | — |
| H........ | — | 3·62 | 3·65 | — | — | — |
| N........ | — | — | — | 7·03 | — | — |
| J ........ | 31·45 | — | — | — | — | — |
| $CH_3$...... | — | — | — | — | 7·45 | 7·38 |

Hieraus ergibt sich als einfachster Ausdruck der Zusammensetzung des neuen Körpers die Formel $C_{14}H_{15}N_2O_4J$, welche, wie aus der nachstehenden Zusammenstellung ersichtlich ist, sehr beträchtlich in ihren Prozentzahlen von jener der erwarteten Substanz $C_6H_5O_2N(CH_3)J$ abweicht.

In 100 Teilen:

| | Gefunden im Mittel | Berechnet für | |
|---|---|---|---|
| | | $C_{12}H_9(NCH_3)_2O_4J$ | $C_6H_5(NCH_3)O_2J$ |
| C........ | 41·28 | 41·8 | 31·6 |
| H........ | 3·64 | 3·72 | 3·02 |
| N........ | 7·03 | 6·97 | 5·03 |
| J ........ | 31·45 | 31·6 | 47·9 |
| $CH_3$...... | 7·42 | 7·45 | 5·66 |

Für eine Substanz, welcher diese prozentische Zusammensetzung zukommt, die aus Picolinsäure und Jodmethyl entstand, zwei Methylimidgruppen und nur ein Jodatom im Molekül enthält, läßt sich nur nachfolgende Strukturformel aufstellen:

—COO —COOH
N N
J $CH_3$ $CH_3$

Die Substanz reagiert beim Titrieren entsprechend obiger Formel als einbasische Säure.

0·1062 *g* Substanz verbrauchten 2·6 *cm*³ zehntelnormale Kalilauge zur Neutralisation mit Phenolphtaleïn als Indikator.

| | Gefunden | Berechnet für $C_{14}H_{15}N_2O_4J$ |
|---|---|---|
| Mol. G.... | 408 | 402 |

Die Vermutung lag nahe, es könnte sich bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Picolinsäure vielleicht primär doch das normale Jodmethylat bilden, welches dann intramolekular ein Molekül Jodwasserstoff gemäß der Gleichung

$$2\ C_5H_4N(J)(CH_3)\text{—COOH} = C_5H_4N(J)(CH_3)\text{—COO—}C_5H_3N(CH_3)\text{—COOH} + HJ$$

abgeben würde; dieses könnte weiter noch unveränderte Picolinsäure in deren Jodhydrid überführen.

Ich habe deshalb folgenden Versuch ausgeführt:

Etwa 1 *g* Rohprodukt, das bei 100° getrocknet war, wurde mit Silberoxyd geschüttelt, der Niederschlag filtriert, dann Rückstand und Filtrat getrennt behandelt. Falls die erwähnte Annahme richtig gewesen wäre, hätte sich im Rückstande neben Silberjodid und Silberoxyd das Silbersalz der Picolinsäure befinden müssen. Der Filterinhalt wurde deshalb mit Salzsäure behandelt; im Niederschlage befand sich nunmehr bloß Chlor- und Jodsilber. Beim Eindunsten des Filtrates hinterblieb kaum eine Spur Rückstand, es hatte sich also kein Picolinsäurejodhydrid gebildet.

Das ursprüngliche Filtrat von den Silberniederschlägen, welches das freie Betaïn enthielt, wurde mit Salzsäure eingedampft und lieferte, wiederholt aus Wasser kristallisiert, reines normales Chlorhydrid des Picolinsäurebetaïns, wovon ich mich durch Feststellung der Identität des Präparats mit dem

nach erst zu schildernden Versuchen dargestellten Produkte überzeugte.

Aus den ursprünglich abgewogenen 1·0633 *g* des Rohproduktes erhielt ich 0·7814 *g* normales Betaïnchlorhydrid, während ganz reine Substanz 0·9136 *g* liefern müßte. Daraus folgt, daß die Reaktion zwischen Picolinsäure und Jodmethyl, der Hauptmenge nach, entsprechend der Gleichung

$$2C_6H_5NO_2+2JCH_3 = C_{12}H_9(NCH_3)_2O_4J+JH$$

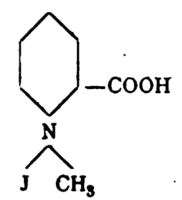
verläuft und daß das Reaktionsprodukt bloß durch jodhaltige Schmiere verunreinigt ist.

Diese Tatsache habe ich auch noch direkt nachweisen können, indem ich das durch Einwirkung von Jodmethyl auf Picolinsäure entstandene Produkt[1] der fraktionierten Kristallisation unterwarf. Zuerst kamen Fraktionen von schönen Kristallen, die den richtigen Schmelzpunkt zeigten. Die ganz dunkelgefärbten Mutterlaugen wurden zur Trockene eingedampft, der Rückstand wiederholt mit Äther gewaschen und auf Ton gepreßt. Beim Umkristallisieren aus Alkohol schieden sich nun kleine Körnchen aus, die mit den früheren Kristallfraktionen nicht mehr identisch zu sein schienen; als aber die alkoholische Lösung dieser Körnchen mit Essigester versetzt wurde, trübte sich die Lösung und nach kurzer Zeit schieden sich nahezu weiße Nadeln ab, die bei 155° schmolzen und, nochmals aus Alkohol umkristallisiert, sich als vollständig identisch mit meinem »Jodmethylat« erwiesen. So konnte ich den ganzen Rückstand reinigen, bis schließlich bloß ganz wenig jodhaltige Schmiere zurückblieb.

Da bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Picolinsäure, ohne jegliches Lösungsmittel, bloß mein »Jodmethylat« entstand, gingen die weiteren Versuche darauf hinaus, durch Variation der Reaktionsbedingungen die normale Verbindung

---

[1] Dem Körper kommt, wenn man der in ähnlichen Fällen üblichen Nomenklatur folgt, der Name »basisches Jodhydrat des Picolinsäuremethylbetaïns« zu; diese Bezeichnung ist wohl nicht ganz entsprechend. Ich will die Substanz im weiteren der Kürze des Ausdruckes halber bloß »Jodmethylat« nennen.




darzustellen.

### Methylierung in wässeriger Lösung.

Etwa 1 *g* Picolinsäure wurde in 2 *g* Wasser gelöst und im Einschmelzrohre mit 4 *g* Jodmethyl 6 Stunden lang im Wasserbad erhitzt. Das Reaktionsprodukt bildete eine dunkle Flüssigkeit; sie wurde mit Wasser verdünnt, das überschüssige Jodmethyl mit Äther extrahiert und die wässerige Lösung eingedampft. Es blieb eine braune Schmiere zurück, die nach kurzer Zeit kristallinisch erstarrte. Die Kristalle lösten sich schwer in Methyl- und Äthylalkohol, fielen jedoch aus der Lösung nicht wieder aus, so daß ich schon dachte, einen neuen Körper in Händen zu haben. Da es sich aber herausstellte, daß es bloß die anhaftende Schmiere war, welche die Kristallisationsfähigkeit des Präparates beeinträchtigte, dampfte ich die Lösung zur Trockene, reinigte die zurückbleibende Masse mit Äther und trocknete sie kurze Zeit bei 100°. Es gelang jetzt, durch Fällen der alkoholischen Lösung der Substanz mit Essigester schöne Nadeln zu erhalten, die, aus Alkohol umkristallisiert, sich in allen Stücken übereinstimmend mit dem früher beschriebenen »Jodmethylat« erwiesen. Auch ein Mischungsschmelzpunkt beider Präparate zeigte keine Depression.

Man ersieht hieraus, daß die Gegenwart von Wasser auf den Verlauf der Reaktion keinen Einfluß ausübt, daß auf diese Weise weder das normale Jodmethylat entsteht, noch andrerseits die Addition von Jodmethyl an Picolinsäure verhindert wird, wie es z. B. bei der $\alpha'$-Methylpicolinsäure der Fall ist, wovon weiter unten die Rede sein soll.

### Einwirkung von Jodmethyl auf in Alkohol gelöste Picolinsäure.

2 *g* Picolinsäure wurden in 10 *g* Alkohol gelöst und überschüssiges Jodmethyl nach der oben geschilderten Methode

einwirken gelassen. Das Rohr war nach der Vollendung der Reaktion von einer dunkelgefärbten Flüssigkeit erfüllt und zeigte beim Öffnen starken Überdruck, so daß ich schon an Abspaltung von Kohlendioxyd und Bildung von Pyridinjodmethylat dachte. Bei analoger Behandlung liefert ja auch die Chinolinsäure,[1] das Jodmethylat der Nicotinsäure. Die befürchtete Zersetzung war jedoch nicht eingetreten. Die dunkle Lösung wurde eingeengt und schied nach längerem Stehen, besonders in der Kälte, Kristalle ab, die, wiederholt mit Äther gewaschen, sich ganz hell färbten und nach dem Abpressen auf Ton als vollkommen identisch mit meinem »Jodmethylat« erwiesen. Pyridinjodmethylat war nicht vorhanden. Alkohol beeinflußt daher die Reaktion nicht im mindesten in Hinsicht auf das qualitative Resultat, aber seine Anwendung ist doch weniger empfehlenswert als das Arbeiten ohne Lösungsmittel, weil durch ihn die Menge der sich bildenden Schmieren um ein Bedeutendes erhöht wird.

Wenn auch das beschriebene Salz der erste Vertreter dieses Typus in der Reihe der Pyridincarbonsäurebetaïne ist, so sind doch »basische« Salze von Betaïnen, insbesondere des Pyridinbetaïns[2] und seiner Homologen in größerer Zahl bekannt. Auch von Betaïnen der Amidofettsäuren[3] sind viele basische Derivate dargestellt.

Was jedoch das basische Jodhydrid des Picolinsäurebetaïns besonders interessant macht, ist seine große Beständigkeit:

1 *g* »basisches Jodhydrid« wurde eine Stunde lang mit Wasser gekocht, dann zur Trockene eingedampft, auf dem Tonteller abgepreßt und bei 100° getrocknet.

---

[1] Kirpal, Monatshefte für Chemie, XXII, p. 365 (1901).

[2] Krüger, Journal für prakt. Chemie, II, 43, p. 289 ff. (1891). — Simon und Dubreuil, Comptes rendus, XXXII, p. 418 (1901). — Reitzenstein, Annalen, *326*, p. 312 (1902).

[3] z. B. Hofmann, Journal für prakt. Chemie, I, 87, p. 218 (1862) (basisches Jodid des Triäthylglycocolls). — Brühl, Ber. IX, p. 40 (1876), basisches Jodid des Trimethyl-α-Propionbetaïns (Eindampfen des Betaïns mit »unterschüssiger« Jodwasserstoffsäure).

0·2227 *g* Substanz verbrauchten 5·5 *cm*³ $^1/_{10}$ n. Kalilauge.

| | Gefunden | Berechnet für $C_{14}H_{15}N_2O_4J$ |
|---|---|---|
| Mol. G. ... | 404 | 402 |

Der Rest der Substanz, aus Alkohol umkristallisiert, zeigte wieder vollkommen unveränderte Kristallgestalt und gleichen Zersetzungspunkt.

Da nach den bisher angegebenen Methoden stets das basische, statt des normalen, Betaïnjodhydrids entstand, versuchte ich durch Einwirkung von konzentrierter Jodwasserstoffsäure auf dieses zur normalen Verbindung zu gelangen, wie durch die Gleichung

—COO —COOH +HJ = 2 —COOH
N N N
J CH₃ CH₃ J CH₃

ausgedrückt wird.

Dieser Vorgang hat sich jedoch nicht verwirklichen lassen, denn nach dem Eindampfen der Lösung und Reinigung des Rückstandes erwies sich dieser als vollkommen unverändertes basisches Betaïnjodhydrid.

Noch merkwürdiger war folgender Versuch. Freies Picolinsäurebetaïn wurde mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure eingedampft; es entstand aber auch bei dieser Reaktion das »basische Jodhydrid«.

Statt nach der Gleichung:

—CO +HJ = —COOH
N — O N
CH₃ J CH₃

verlief die Reaktion in dem Sinne:

$$2\ \underset{\underset{CH_3}{|}}{N}\!\!-\!\!O\!-\!CO\ (C_5H_4) + HJ = (C_5H_4)\underset{J\ \ CH_3}{N}\!-\!COO\!-\!\underset{\underset{CH_3}{|}}{N}(C_5H_4)\!-\!COOH$$

Ich habe auf mein »basisches Jodhydrid« auch Salzsäure einwirken gelassen, und zwar sowohl verdünnte als konzentrierte Säure, ohne daß die geringste Reaktion eingetreten wäre. Selbst nach einstündigem Kochen am Rückflußkühler war keine Veränderung nachzuweisen, es konnte bloß »basisches Jodhydrid« zurückgewonnen werden.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß das »basische Jodhydrid« eine äußerst beständige Verbindung ist, die sich überall dort bildet, wo die Möglichkeit dazu gegeben ist und die nur durch sehr energische Mittel (Silberoxyd) in andere Körper übergeführt werden kann.

Ganz analoge Beobachtungen hat Ortoleva[1] beim basischen Jodhydrid des Pyridinbetaïns gemacht und als Erster darauf hingewiesen, daß auch durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf das Betaïn sich die basische Verbindung bilde. Überhaupt sind fast alle bisher dargestellten Jodhydride von Betaïnen basische Salze und die neutralen Salze scheinen überhaupt wenig stabil zu sein[2], ganz im Gegensatze zu den analogen Chlor- und Bromverbindungen, wie — wenigstens für die Picolinsäure — aus den folgenden Versuchen hervorgeht.

### Über das basische Chlorhydrid des Picolinsäurebetaïns.

Die wässerige Lösung des Jodmethylates wurde wiederholt mit frisch gefälltem Chlorsilber geschüttelt, filtriert und stark

---

[1] Gazetta, 30, I, p. 509, 1900.

[2] Nur von Willstätter, Ber. XXXV, p. 597 (1902), ist das normale Jodhydrid des gewöhnlichen Betaïns dargestellt worden.

eingeengt, bis sich Kristalle abzuscheiden begannen. Es waren dies schöne Nadeln, leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. Die Substanz ist, wenn kristallwasserfrei, stark hygroskopisch, weshalb sie in geschlossenen Gefäßen gewogen werden muß.

Für die Analyse wurde die Substanz auf Ton gepreßt und im Alkoholdampfbade getrocknet; bei der Temperatur des siedenden Alkohols entweicht das Kristallwasser noch nicht.

I. 0·2489 *g* Substanz ergaben 0·1069 *g* AgCl.
II. 0·1187 *g* Substanz verloren beim Trocknen bei 100° C. 0·0069 *g* an Gewicht.

In 100 Teilen:

| | Gefunden I. | Gefunden II. | Berechnet für $C_{14}H_{15}N_2O_4Cl+H_2O$ |
|---|---|---|---|
| Cl ....... | 10·63 | — | 10·8 |
| $H_2O$ ...... | — | 5·87 | 5·48 |

Die Substanz beginnt gegen 105° zu sintern, sie schmilzt im Kristallwasser gegen 120° und bräunt sich erst bei höherer Temperatur.

## Normales Chlorhydrid des Picolinsäurebetaïns.

Die soeben beschriebene Verbindung wurde wiederholt mit Salzsäure eingedampft, nachher mehrmals mit Wasser. Die schönen Kristalle waren nicht mehr da; statt ihrer hatten sich kleine, unansehnliche Kristallaggregate gebildet, die, leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich, aus letzterem Lösungsmittel, zur Reinigung, mit Äther wieder abgeschieden wurden. Der Körper zersetzt sich zwischen 165° und 170°.

I. 0·2161 *g* Substanz lieferten 0·1753 *g* AgCl.
II. 0·1650 *g* Substanz verbrauchten 9·7 $cm^3$ $^1/_{10}$ n. Kalilauge.

In 100 Teilen:

| | Gefunden I. | Gefunden II. | Berechnet für $C_7H_8NO_2Cl$ |
|---|---|---|---|
| Cl ....... | 20·07 | — | 20·46 |
| M. ....... | — | 170 | 173·5 |

Aus dem normalen Chlorhydrid des Betaïns habe ich durch Versetzen mit Platinchlorwasserstoffsäure das von Hantzsch[1] beschriebene Platindoppelsalz dargestellt, aus Alkohol umkristallisiert und die Platinbestimmung mit bei 100° getrockneter Substanz ausgeführt.

0·1804 *g* Substanz ergaben 0·0513 *g* Platin.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $(C_7H_7NO_2HCl)_2PtCl_4$ |
|---|---|---|
| Pt ....... | 28·42 | 28·53 |

Ganz analog den Chlorverbindungen verhielten sich die Bromverbindungen, zu deren Darstellung ich, statt mit Chlorsilber und Salzsäure, mit Bromsilber und Bromwasserstoff arbeitete.

Das basische Bromhydrid des Betaïns schmilzt im Kristallwasser gegen 115° und ist dem analogen Chlorhydride täuschend ähnlich, nur scheint es etwas schwerer löslich zu sein als dieses, da man es aus der alkoholischen Lösung mit Äther leicht fällen kann, was mit der analogen Chlorverbindung nur äußerst unvollkommen gelingt.

0·1055 *g* Substanz verbrauchten 2·9 $cm^3$ zehntelnormale Kalilauge.

| | Gefunden | Berechnet für $C_{14}H_{15}N_2O_4Br+H_2O$ |
|---|---|---|
| Mol. G..... | 364 | 373 |

Das normale Bromhydrid des Betaïns kristallisiert in kleinen, dicken Nadeln, läßt sich durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Äther rein gewinnen und zersetzt sich gegen 179°.

0·1678 *g* Substanz lieferten 0·1456 *g* AgBr.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_7H_8NO_2Br$ |
|---|---|---|
| Br ....... | 36·92 | 36·7 |

[1] Ber. XIX, p. 37 (1886).

Hier zeigt sich nun der große Unterschied zwischen Chlor- und Bromverbindungen einerseits und Jodverbindungen andrerseits. Während es bei den Jodverbindungen nicht gelingt, das normale Derivat darzustellen, gehen die »basischen« Chlor- und Bromverbindungen äußerst leicht in die normalen Salze über. Während das freie Betaïn, mit Chlor- respektive Bromwasserstoffsäure eingedampft, das normale Halogenhydrid bildet, gibt Jodwasserstoffsäure unter gleichen Umständen den »basischen« Doppelkörper. Ja, es gelingt selbst durch einfaches Eindampfen mit Jodwasserstoffsäure, die normalen Chlor- und Bromverbindungen in das basische Jodderivat zu verwandeln.

### Versuch der Darstellung des normalen Jodhydrides der Picolinsäure.

Diese unerwarteten Ergebnisse veranlaßten mich, zu untersuchen, wie sich Jodwasserstoffsäure zu Picolinsäure verhält, zumal ein Jodhydrid der Säure noch nicht dargestellt ist.

Picolinsäure wurde in möglichst wenig Wasser gelöst, die Lösung mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure am Wasserbade stark eingeengt und der Rest der Jodwasserstoffsäure durch Stehenlassen der Schale im Vakuum über Ätznatron entfernt; dann wurden die Kristalle mit Äther gut gewaschen und, nach dem Abpressen auf Ton, aus Äthylalkohol umkristallisiert. Nach längerem Stehen der Lösung in der Kälte scheiden sich kleine, dicke, gelbe Nadeln ab, die sich drusenförmig aneinanderschließen. Der Körper schmilzt unter totaler Zersetzung zwischen 190° bis 200°; er löst sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol, ist unlöslich in Äther und Benzol. Die Jodbestimmung ergab:

0·2416 *g* Substanz lieferten 0·1506 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_6H_6NO_2J$ | Berechnet für $C_{12}H_{11}N_2O_4J$ |
|---|---|---|---|
| J ........ | 33·7 | 50·6 | 33·95 |

Es entsteht also bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Picolinsäure das basische Salz — Chlorwasserstoff-

säure bildet das neutrale — der Substanz kommt wohl folgende Struktur zu:

—COO —COOH,
N N
J H H

denn davon, daß ich kein Gemenge von normalem Jodhydrid und Picolinsäure vor mir hatte, konnte ich mich überzeugen, indem ich das Präparat wiederholt mit Benzol auskochte. Die Benzollösung wurde verdunstet, hinterließ aber kaum eine Spur festen Rückstandes. Wäre Picolinsäure vorhanden gewesen, hätte sie sich mit Benzol extrahieren lassen müssen, wovon ich mich auch überzeugte, indem ich meinem Präparat direkt Picolinsäure zusetzte, die sich durch Kochen mit Benzol bequem ausziehen ließ.

Die Bindung zwischen den beiden Kernen jedoch ist bei diesem Körper keineswegs so fest, wie bei den Betaïnjodhydriden. Dies zeigt sich deutlich bei der Titration und beim Schütteln mit Chlorsilber.

Bei der Titration verhält sich Picolinsäurejodhydrid als dreibasische Säure.

0·1454 *g* Substanz verbrauchten 11·6 $cm^3$ zehntelnormale Kalilauge.

| | Gefunden | Berechnet für $C_{12}H_{11}N_2O_4J$ |
|---|---|---|
| Mol. G. . . . . | 375·8 | 374 |

Ich hoffte nun durch Schütteln des basischen Picolinsäurejodhydrides mit Chlorsilber ein korrespondierendes basisches Chlorhydrid darzustellen. Dies entstand aber nicht, ich erhielt vielmehr ein Gemenge von Picolinsäure und deren normalem Chlorhydrid, wie sich durch wiederholtes Auskochen des getrockneten Reaktionsproduktes mit Benzol beweisen ließ. Der benzolische Extrakt hinterließ beim Verdunsten einen reichlichen Rückstand von schönen Kristallnadeln, die sich leicht

als bei 135° schmelzende Picolinsäure erkennen ließen und auch die für diese Säure charakteristische Eigenschaft zeigten, bei Temperaturen wenig oberhalb des Schmelzpunktes rasch zu sublimieren. Der Rückstand der Benzolextraktion wurde unter Erwärmen in Alkohol gelöst und aus der Lösung durch Äther gefällt. Es resultierten schön ausgebildete, prismatische Kristalle, die identisch mit dem normalen Chlorhydrid der Picolinsäure waren, sowohl in Beziehung auf Kristallgestalt, als auf Schmelzpunkt.

Bei der Titration reagiert das normale Picolinsäurechlorhydrid als zweibasische Säure.

0·1935 *g* Substanz verbrauchten 24·1 $cm^3$ zehntelnormale Kalilauge zur Neutralisation.

| | Gefunden | Berechnet für $C_6H_6NO_2Cl$ |
|---|---|---|
| Mol. G. .... | 160 | 159·5 |

Es war nun von großem Interesse zu erfahren, ob die Isomeren der Picolinsäure sich bei der Einwirkung von Jodmethyl analog wie diese verhalten oder ob sie die normalen Jodhydride der Betaïne bilden.

## Verhalten der Nicotinsäure.

Durch direkte Einwirkung von Jodmethyl auf Nicotinsäure hat bereits Hans Meyer[1] Trigonellin dargestellt, ohne jedoch das Jodmethylat zu isolieren, andrerseits hat Kirpal[2] durch Erhitzen von Jodmethyl mit Chinolinsäure in methylalkoholischer Lösung, unter Abspaltung des α-Carboxyls, das normale Jodmethylat der Nicotinsäure erhalten.

Nach Meyer's Vorschrift ließ ich die Reaktion bei 150° vor sich gehen, da bei 100° noch keine Einwirkung zu konstatieren war.

---

1 Monatshefte für Chemie, XXI, p. 927 (1900).

2 Monatshefte für Chemie, XXII, p. 365 ff. (1901).



Ich habe das Reaktionsprodukt genau so behandelt, wie ich es oben bei der Picolinsäure beschrieben habe. Die Substanz ist in Alkohol schwer löslich und kann aus diesem umkristallisiert oder auch mit Vorteil aus der alkoholischen Lösung mit Äther gefällt werden; sie ist dann vollkommen weiß, bräunt sich jedoch bald am Licht und schmilzt unscharf gegen 220°, nachdem bereits bei 180° deutliche Schwärzung eingetreten war.

Da mir dieser Körper leicht zersetzlich und für die Analyse ungeeignet schien, habe ich die wässerige Lösung desselben mit frisch gefälltem Chlorsilber geschüttelt, um das korrespondierende Chlorderivat zu erhalten. Dieses bildet schöne, glitzernde Kristalle, die sich in Wasser sehr leicht, schwer in Alkohol lösen, unlöslich in Äther und Benzol sind. Aus Alkohol kristallisiert der Körper in wohlausgebildeten Nadeln oder Prismen, die gegen 245° bis 250° unter Zersetzung schmolzen.

Die Chlorbestimmung ergab Zahlen, die auf das normale Chlormethylat stimmten.

0·1946 *g* Substanz ergaben 0·1577 *g* Chlorsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_7H_8NO_2Cl$ |
|---|---|---|
| Cl ....... | 20·08 | 20·46 |

Es entsteht also im Falle der Nicotinsäure das normale Jodmethylat konform den Untersuchungen Kirpal's über Chinolinsäure. Zur vollkommenen Identifizierung habe ich aus Trigonellin das Chlorhydrid dargestellt, das von Jahns[1] beschrieben und analysiert ist. Dieses Präparat zeigt unter dem Mikroskop auch dicke Prismen und Nadeln, wie das aus Nicotinsäure dargestellte, ferner dieselben Löslichkeitsverhältnisse; es zersetzt sich bei derselben Temperatur und

---

[1] Ber. XVIII, p. 2521 (1885). — Pictet und Genequant, Ber. XXX, p. 2117 (1897).

ein Mischungsschmelzpunkt zeigt keine Depression, so daß die Identität beider Präparate vollkommen sichergestellt ist.

### Verhalten der Isonicotinsäure zu Jodmethyl.

Wie auf Picolin- und Nicotinsäure, habe ich auch auf Isonicotinsäure Jodmethyl bei 150° 12 Stunden lang einwirken lassen. Das Reaktionsprodukt wurde dann in gleicher Weise weiterbehandelt, wie bei den isomeren Pyridincarbonsäuren und schließlich aus Äthylalkohol umkristallisiert. Das Produkt ist leicht löslich in Wasser, schwerer in säurehältigem, schwer in Methyl- und Äthylalkohol; es ist unlöslich in Äther, Benzol, Eisessig und zersetzt sich zwischen 245° bis 250°. Aus den alkoholischen Mutterlaugen läßt sich noch weitere reine Substanz durch Versetzen mit Äther gewinnen. Je nach der Schnelligkeit der Kristallisation bilden sich lange, gelbe Nadeln oder kurze Prismen und Tafeln. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz lieferte Zahlen, die beweisen, daß Isonicotinsäure, analog der Picolinsäure, bei der Einwirkung von Jodmethyl das »basische« Jodhydrid des Betaïns bildet.

I. (Jodbestimmung.) 0·1701 *g* Substanz lieferten 0·0995 *g* Jodsilber.

II. (Methylimidbestimmung.) 0·1336 *g* Substanz lieferten 0·1427 *g* Jodsilber.

III. 0·1120 *g* Substanz verbrauchten 2·75 $cm^3$ $^1/_{10}$ n. Kalilauge.

IV. 0·1385 *g* Substanz verbrauchten 3·45 $cm^3$ $^1/_{10}$ n. Kalilauge.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | | | Berechnet für $C_{14}H_{15}N_2O_4J$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | I. | II. | III. | IV. | |
| J ........ | 31·6 | — | — | — | 31·6 |
| $CH_3$ ...... | — | 6·81 | — | — | 7·46 |
| Mol. G..... | — | — | 407 | 401 | 402 |

Das Methyl wird bei dieser Substanz langsam und erst bei hoher Temperatur abgespalten.

Wenn man durch Schütteln mit Silberoxyd aus dem »Jodhydrid« das schön kristallisierende freie Betaïn darstellt und dieses wieder mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure eindampft, erhält man neuerdings das »basische« Jodhydrid zurück, von dem man ausgegangen ist.

Im Verlaufe seiner Studien über »Esterbildung und Betaïne« hat Hans Meyer[1] bei der Darstellung des Isonicotinsäuremethylbetaïns als Zwischenprodukt einen schön kristallisierenden, gelben Körper erhalten, der bei 247° schmolz. Derselbe wurde nicht näher untersucht, sondern durch Schütteln mit Silberoxyd in Isonicotinsäuremethylbetaïn übergeführt.

In der Hoffnung nun, daß hier das normale Jodhydrid des Betaïns vorliege, habe ich nach der Vorschrift des genannten Forschers den gelben Zwischenkörper isoliert und aus Alkohol wiederholt kristallisiert, um ihn von den letzten Spuren anhaftenden Chlornatriums zu befreien. Nunmehr zeigte der Körper vollkommen die Eigenschaften des aus Isonicotinsäure mit Jodmethyl dargestellten Präparates. Der Schmelzpunkt lag bei 247° und auch ein Mischungsschmelzpunkt beider Präparate zeigte nicht die mindeste Depression.

Eine Jodbestimmung bestätigte mit vollkommener Sicherheit die Identität der beiden Substanzen.

0·2250 *g* Substanz lieferten 0·1342 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{14}H_{15}N_2O_4J$ |
|---|---|---|
| J.......... | 32·2 | 31·6 |

Die Bildung des basischen Jodhydrids in alkalischer Lösung ist wohl wieder ein Beweis für die große Tendenz zur Bildung des Doppelmoleküls, dem, analog zur Picolinsäureverbindung, die Konstitution

[1] Monatshefte für Chemie, XXIV, p. 201 (1903).

COO —— $N-CH_3$

N COOH

J $CH_3$

zukommt.

Hier zeigt sich wieder der schon so oft konstatierte Unterschied zwischen α- und γ-Stellung einerseits und β-Stellung andrerseits.

Doch scheinen in unserem Falle die Verhältnisse nicht so einfach zu liegen, da z. B. Cinchonin- und Chininsäure,[1] welche ja auch γ-carboxylierte Pyridincarbonsäuren sind, bei der Behandlung mit Jodmethyl die normalen Jodmethylate bilden.

Die α-Aminosäuren[2] der Fettreihe zeigen gleichfalls die Fähigkeit, basische Halogenhydride zu bilden, während bei β- und γ-Aminosäuren keine einschlägigen Beobachtungen vorliegen.

## Derivate des basischen Picolinsäurejodmethylats.

Methylester. »Picolinsäurejodmethylat« wurde in möglichst wenig Methylalkohol gelöst und diese Lösung mit einer ätherischen Diazomethanlösung behandelt; es fand eine langsame Gasentwicklung statt. Nach Beendigung derselben wurde die Schale mit der alkohol-ätherischen Lösung in den Vakuumexsikkator gebracht; nach dem Abdunsten der Lösungsmittel waren lange, schöne Nadeln vorhanden, die jedoch äußerst flüchtig sein müssen, da sie nach kurzer Zeit verschwunden

---

[1] Skraup, Monatshefte für Chemie, XV, p. 434 (1894). — Claus, Ann. *271*, p. 346 (1892). — Claus und Stöhr, Ann. *276*, p. 434 (1893).

[2] Strecker, Ann. *75*, p. 304 (1850). — Dessaignes, Ann. *82*, p. 235 ff. (1852). — Schwanert, Ann. *102*, p. 222 (1857). — Kraut und Hartmann, Ann. *133* p. 99 (1865). — Curtius und Koch, Journal für prakt. Chemie, II., *38*, p. 473 (1889).

waren. Es war sicher Reaktion eingetreten, doch ist es nicht möglich gewesen, die Kristalle zu fassen.

Kaliumsalz. Um jede etwaige Veränderung durch Wasser auszuschließen, wurde in absolut alkoholischer Lösung gearbeitet. Die alkoholische Lösung einer gewogenen Menge des »Jodmethylats« wurde mit einer genau gestellten, ungefähr zehntelnormalen alkoholischen Kalilösung neutralisiert, wozu genau die berechnete Menge ausreichte. Der Alkohol wurde größtenteils auf dem Wasserbad verjagt, der Rest über Schwefelsäure im Vakuum eindunsten gelassen. Der Rückstand bildete einen dicken Brei, der, in Wasser gelöst und wieder eingeengt, schöne, lange Nadeln entstehen ließ, die vollkommen homogen waren, jedoch sehr hygroskopisch. Von einer Analyse wurde deshalb abgesehen.

Mehr Interesse als das Kaliumsalz verdient wohl das entsprechende Baryumsalz von der Formel

—COO —COO—Ba—OOC— OOC—

N N N N

J $CH_3$ $CH_3$ $CH_3$ $CH_3$ J

»Picolinsäurejodmethylat« wurde mit gut gereinigtem Baryumcarbonat in wässeriger Suspension behandelt; es entstand bereits in der Kälte eine lebhafte Kohlendioxydentwicklung. Nachdem diese stark nachgelassen hatte, erwärmte ich das Reaktionsgemisch noch eine Stunde lang auf dem Wasserbade, dampfte, nach Filtration, stark ein und stellte dann die Schale ins Vakuum über Schwefelsäure. Nach kurzer Zeit schieden sich blendend weiße Nadeln des Baryumsalzes ab. Dieses ist leicht löslich in Wasser und in Methylalkohol, sehr schwer löslich in Äthylalkohol, aus dem es, durch Äther gefällt, in schönen Kristallen ausfällt.

Das Präparat schmilzt im Kristallwasser unscharf zwischen 130° bis 150°.

Die gefundenen Werte sprechen dafür, daß das Baryumsalz mit 4 Molekülen Kristallwasser kristallisiert, von denen 2 Moleküle beim Trocknen im Toluoldampfbad entweichen, 2 Moleküle jedoch hartnäckig zurückgehalten werden.

Bei höherer Temperatur darf man es aber nicht trocknen, da es sonst tiefgehende Zersetzung erleidet.

0·4876 *g* Substanz verloren beim Trocknen im Toluolbade 0·0188 *g* an Gewicht.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $2 H_2O$ des Salzes $C_{28}H_{28}N_4O_8J_2Ba+4H_2O$ |
|---|---|---|
| $H_2O$ ...... | 3·86 | 3·56 |

I. 0·3466 *g* getrockneter Substanz lieferten 0·1683 *g* Jodsilber.
II. 0·4688 *g* getrockneter Substanz lieferten 0·1094 *g* Baryumsulfat.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_{28}H_{28}N_4O_8J_2Ba+2H_2O$ |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | |
| J ........ | 26·2 | — | 26·00 |
| Ba ....... | — | 13·72 | 14·00 |

Dasselbe Baryumsalz konnte ich erhalten, wenn ich 4 Moleküle freies Betaïn[1] mit einem Molekül Jodbaryum eindampfte. Es entstand bei dieser Reaktion derselbe Körper mit den gleichen physikalischen Eigenschaften. Es wurde auch von diesem Präparat eine Analyse ausgeführt.

[1] Wegen der Zerfließlichkeit des Betaïns habe ich dieses aus einer gewogenen Menge Jodhydrid freigemacht und mit der entsprechenden Menge Jodbaryumlösung, deren Gehalt genau bestimmt worden war, versetzt.

0·2089 *g* Substanz verloren beim Trocknen im Toluolbade 0·0079 *g* an Gewicht.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für 2 $H_2O$ $C_{28}H_{28}N_4O_8J_2Ba+4H_2O$ |
|---|---|---|
| $H_2O$...... | 3·78 | 3·56 |

0·2010 *g* Substanz lieferten 0·0495 *g* Baryumsulfat.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{28}H_{28}N_4O_8J_2Ba$ |
|---|---|---|
| Ba[1]...... | 14·5 | 14·00 |

Das Salz[2] entsteht in diesem Falle nach der Gleichung

2 —CO
N——O
$CH_3$
+Jba = 2 —COO —COOba
N N
J $CH_3$ $CH_3$

**Versuch der Einwirkung von »Jodmethylat« der Picolinsäure auf freies Betaïn.**

Ich versetzte eine wässerige Lösung von einem Moleküle »Jodmethylat« mit einer äquivalenten Menge freien Betaïns und erwärmte längere Zeit; es trat jedoch keine Reaktion ein, denn es gelang mir, aus der Flüssigkeit das »Jodmethylat« nahezu quantitativ wiederzugewinnen.

**Verhalten der $\alpha\alpha'$-Methylpicolinsäure zu Jodmethyl.**

Da Hans Meyer[3] nachgewiesen hatte, daß $\alpha\alpha'$-substituierte Pyridincarbonsäuren in Sodalösung mit Jodmethyl nicht reagieren, war es von Interesse, zu prüfen, wie sich eine der-

---

[1] Das kleine Plus an Baryum ist wohl auf Kosten der Anwesenheit nicht zu entfernender kleinen Mengen von Jodbaryum zu setzen.

[2] Analoge Salze: Willstätter, Ber., *35*, p. 598 (1902); Hans Meyer, Monatshefte für Chemie, XXV, p. 487 (1904).

[3] A. a. O.

artige Substanz direkt gegen Jodmethyl verhält. Die diesbezüglichen Versuche sind noch nicht beendigt, da mir derzeit nicht genügend Material zu Gebote stand, um die Untersuchung abzuschließen, ich bin aber mit der Darstellung der *αα'*-Methylpicolinsäure beschäftigt und hoffe, bald näheres mitteilen zu können. Jetzt möchte ich bloß folgendes berichten.

Je nachdem man auf kristallwasserfreie oder kristallwasserhältige Säure Jodmethyl einwirken läßt, erhält man zwei verschiedene Produkte. Kristallwasserfreie Säure addiert Jodmethyl, wie ich mich durch eine qualitative Probe auf Methylimid im Reaktionsprodukte überzeugte. Diese Probe konnte bisher bloß qualitativ ausgeführt werden, weil ich zu wenig von dem Produkt in Händen hatte, um es gehörig reinigen zu können. Ganz anders jedoch verhält sich die kristallwasserhaltige Substanz. Man erhält aus dieser schöne Kristalle, die aus Wasser gereinigt, gegen 230° schmolzen. Da dieser Körper weder Methoxyl noch Methyl am Stickstoff enthielt, lag die Vermutung nahe, daß ich das Jodhydrid der α-Methylpicolinsäure in Händen hatte. Ich habe daher letzteres durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf α-Methylpicolinsäure dargestellt und mich überzeugt, daß beide Präparate in Bezug auf Kristallgestalt und Schmelzpunkt identisch sind. Auch zeigte ein Mischschmelzpunkt beider keine Depression.

Die Jodbestimmung, die ich mit der geringen mir derzeit zur Verfügung stehenden Menge Substanz ausführen konnte, deutete darauf hin, daß hier ein »basisches« Jodhydrid vorliegt.

$CH_3$ —COO $CH_3$ —COOH $+ H_2O$.
N N
J H H

0·1872 *g* Substanz (bei 100° getrocknet) lieferten 0·1014 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{14}H_{15}N_2O_4J$ + ($H_2O$) | Berechnet für $C_{14}H_{15}N_2O_4J$ (ohne $H_2O$) |
|---|---|---|---|
| J ........ | 29·4 | 30·2 | 31·6 |

Bereits das Kristallwasser genügt, um die Addition von Jodmethyl an α-Methylpicolinsäure zu verhindern, während bei Picolinsäure, selbst ein großer Überschuß von Wasser, wie oben gezeigt worden ist, auf die Reaktion keinen hindernden Einfluß hat.

## Einwirkung von Jodäthyl auf Picolin- und Isonicotinsäure.

Während bei der Einwirkung von Jodmethyl auf die Pyridincarbonsäuren nach Beendigung der Reaktion das Rohr von schönen Kristallen durchsetzt war, war bei der Einwirkung von Jodäthyl die Bildung von Schmieren, insbesondere bei der Picolinsäure, vorherrschend, so daß es sehr schwer gewesen wäre, die Jodäthylate rein darzustellen. Ich habe mich darum begnügt, durch Schütteln mit Silberoxyd die freien Betaïne zu isolieren und zu konstatieren, daß Jodäthyl von den betreffenden Säuren addiert wird, obgleich in unvergleichlich schlechteren Ausbeuten als Jodmethyl.

Analoge Beobachtungen hat Wedekind[1] bei der Einwirkung von Jodalkyl auf tertiäre Amine gemacht.

Da der genannte Forscher in der zitierten Abhandlung berichtet, daß Jodallyl in viel besserer Ausbeute addiert wird, als Jodäthyl, habe ich dieses Alkyljodid mit Picolinsäure reagieren lassen.

## Einwirkung von Jodallyl auf Picolinsäure.

Jodallyl wurde im Überschuß auf die Säure in gleicher Weise wie Jodmethyl einwirken gelassen. Das flüssige, ganz dunkelgefärbte Reaktionsprodukt wurde in Wasser aufgenommen. Ich extrahierte nun die Lösung mit Äther, um überschüssiges Jodallyl zu entfernen. Beim Einengen der wässerigen Lösung schieden sich schöne, gelbe Nadeln aus, die, aus Alkohol umkristallisiert, zwischen 190° bis 200° schmolzen. Bei der Bestimmung des Alkyls am Sauerstoff respektive Stickstoff lieferte das Präparat vollkommen negative Resultate.

---

[1] Wedekind, Ann. *318*, p. 96 (1901).

Addition von Jodallyl war nicht eingetreten, sondern der entstandene Körper ist in allen Punkten identisch mit dem oben beschriebenen »basischen« Jodhydrid der Picolinsäure.

0·1732 *g* Substanz lieferten 0·1090 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{12}H_{11}N_2O_4J$ |
|---|---|---|
| J ........ | 34·00 | 33·95 |

---

Die vorstehende Arbeit ist ein kleiner Beitrag zur Kenntnis der Bildung von »basischen« Salzen bei Betaïnen; unter welchen Umständen sich solche basische Salze bilden und warum sich Jodwasserstoffsäure anders verhält als Chlor- und Bromwasserstoffsäure, wird wohl erst festzustellen möglich sein, wenn die Zahl der beobachteten Fälle eine viel größere sein wird.

---

Ich möchte nicht schließen, ohne vorher meinen hochgeehrten Lehrern, den Herren Professoren Dr. Guido Goldschmiedt und Dr. Hans Meyer für ihre gütige Unterstützung, die sie mir bei Ausführung dieser Arbeit in vollstem Maße zu teil werden ließen, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

# Über die Zusammensetzung fester Pflanzenfette

von

**I. Klimont.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. März 1905.)

In früheren Untersuchungen [1] habe ich gezeigt, daß das Kakaofett, der sogenannte chinesische Talg und der Borneotalg gemischte Glyzeride enthalten, zu welchen man gelangt, wenn man die Lösungen dieser Fette einer fraktionierten Kristallisation unterwirft.

Ich bin dabei derart vorgegangen, daß ich die Lösung der Fette in Aceton sukzessive auskristallisieren ließ, die erst ausfallenden Anteile verwarf und die niedrigeren wiederholt aus dem gleichen Lösungsmittel umkristallisierte. Erfahrungen, die ich mittlerweile beim Borneotalg gewonnen habe, sowie weiterhin vorgenommene Versuche zeigten mir, daß auch die erst herauskristallisierenden Bestandteile gemischte Glyzeride enthalten, die sich nicht unschwer reinigen lassen.

Außerdem wollte ich durch möglichst weitgehende Reinigungsversuche die Individualität der bisher isolierten Glyzeride sicherstellen. Besonderes Augenmerk wurde auf die Schmelzpunkte gelenkt, da die meisten Glyzeride nach der Versuchsart (Aufsaugen im Röhrchen oder Schmelzen der Kristalle selbst) diesbezüglich Verschiedenheit zeigen. (Alle hier angegebenen Schmelzpunkte sind durch Schmelzen der Kristalle im Röhrchen beobachtet.) Ich unterzog daher nochmals alle drei Fette einer Untersuchung und bin dabei zu weiteren Ergebnissen gelangt,

---

[1] Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie der Wissenschaften, 1901, Bd. CX, Abt. II b; 1903, Bd. CXII, Abt. II b; 1904, Bd. CXIII, Abt. II b.

welche zwar die Zusammensetzung fester Pflanzenfette noch nicht vollständig aufklären, aber die Verhältnisse durchsichtiger gestalten.

### 1. Oleum cacao.

Kakaofett wurde filtriert und sodann dessen Konstanten bestimmt.

| | |
|---|---|
| Schmelzpunkt | 32·5° C. |
| Säurezahl | 1·7 |
| Verseifungszahl | 196·5 |
| Jodzahl | 35·4 |

100 *g* dieses Fettes wurden erwärmt und in 500 $cm^3$ Aceton gelöst, hierauf bei Zimmertemperatur auskristallisieren gelassen. Hierauf wurde vom ersten Anschuß abgesaugt und die zweite Partie wiederholt aus Aceton mit Chloroform fraktioniert kristallisiert. Schließlich wurde eine Partie gewonnen, welche fünfmal umkristallisiert, bei einer Probe Konstanz des Schmelzpunkts zeigte. Der Schmelzpunkt konnte bei der kristallisierten Substanz bis auf 44° C. getrieben werden.

| | Gefunden für Oleodistearinsäureglyzerid $C_3(C_{18}H_{32}O_2)_2C_{18}H_{33}O_2$ | Berechnet |
|---|---|---|
| Verseifungszahl | 189·1 | 189·4 |
| Jodzahl | 28·7 | 28·5 |

Elementaranalyse: 0·2035 *g* Substanz; 0·5735 *g* $CO_2$; 0·2260 *g* $H_2O$.

In 100 Teilen:

| | | |
|---|---|---|
| C | 76·86 | 77·02 |
| H | 12·34 | 12·16 |
| O | 10·80 | 10·81 |

Die Substanz wurde mit alkoholischer Kalilauge vollständig verseift, die Seifenlösung mit Wasser verdünnt, erhitzt und Schwefelsäure zugesetzt. Der Fettsäurekuchen, wiederholt aus Alkohol und Äther umkristallisiert, ergab die Zahlen:

Jodzahl ........................ 0·5
Verseifungszahl ............... 197·5
Schmelzpunkt zirka............ 70° C.

Da die Säurezahl der Stearinsäure 197·5 beträgt, war ihre Anwesenheit entschieden.

Allen Anzeichen nach lag das von Fritzweiler[1] bereits beschriebene Oleodistearin vor.

Die vereinigten Mutterlaugen der verschiedenen Kristallpartien wurden vom Aceton durch Destillation befreit und die Substanz nunmehr einer fraktionierten Kristallisation unterworfen, wobei die erst anschießenden Teile für sich separiert wurden. Eine systematische Zerlegung ist äußerst mühselig. Ich ging diesmal so vor, daß ich einzelne Partien auf ihre Verseifungszahl prüfte und diejenigen Kristallsorten, welche sich darin nahestanden, vereinigte. So wurden alle Anschüsse mit einer Verseifungszahl von 200 bis 205 zusammengeschmolzen und diese Partie für sich bearbeitet. Sie wurde aus einer Lösung von Aceton und Chloroform umkristallisiert. Ursprünglich lag der Schmelzpunkt der frisch kristallisierten Substanz bei 33° und schien sich bei 35° nicht mehr zu ändern. Als ich jedoch die Substanz in etwa der zehnfachen Menge mit etwas Chloroform versetzten Acetons löste und sehr langsam auskristallisieren ließ, stieg der Schmelzpunkt wieder. Ich konnte durch Anwendung dieses Lösungsmittels und sehr langsames Verdunsten nach häufigem Umkristallisieren den Schmelzpunkt bis auf 38° C. treiben. Der Analyse nach lag ein Oleodipalmitinsäureglyzerid vor.

Schmelzpunkt der frisch kristallisierten Substanz 38° C.

| | Gefunden für Oleodipalmitinsäureglyzerid $C_3H_5(C_{16}H_{31}O_2)_2C_{18}H_{33}O_2$ | Berechnet |
|---|---|---|
| Verseifungszahl ....... | 202·6 | 202·0 |
| Jodzahl .............. | 29·9 | 30·4 |

[1] Arbeiten aus dem Gesundheitsamte, 1902, 371.

Elementaranalyse: 0·2795 *g* Substanz; 0·3055 *g* $H_2O$; 0·7855 *g* $CO_2$.

In 100 Teilen:

| | | |
|---|---|---|
| C | 76·64 | 76·44 |
| H | 12·14 | 12·02 |
| O s | 11·22 | 11·54 |

Die Substanz wurde wieder mit alkoholischer Kalilauge verseift, in Wasser aufgenommen und durch Zusatz von Schwefelsäure und Kochen wurden die Fettsäuren abgeschieden. Wiederholt aus Alkohol und Äther umkristallisiert, ergaben sie schließlich die Daten:

| | |
|---|---|
| Schmelzpunkt | 61·6 |
| Jodzahl | 0·3 |
| Verseifungszahl | 216·4 |

Dieselben sprechen für Palmitinsäure.

Diese Erfahrungen veranlaßten mich, auch die aus dem Oleum stillingiae und dem Borneotalg isolierten Präparate, welche einen niedrigeren Schmelzpunkt gezeigt hatten, nochmals zu untersuchen. Ich unterwarf beide Substanzen der Kristallisation aus Aceton und Chloroform bei stark überschüssigem Lösungsmittel. Tatsächlich stieg der Schmelzpunkt nach fünfmaligem beziehungsweise sechsmaligem Umkristallisieren bei sehr langsamer Verdunstung des Lösungsmittels bei dem Präparat aus Borneotalg auf 38°, bei demjenigen aus Oleum stillingiae konnte ich jedoch nicht über 37° gelangen.

I. Oleodipalmitinsäureglyzerid aus Oleum stillingiae. Schmelzpunkt der kristallisierten Substanz 37° C.

| | Gefunden | Berechnet |
|---|---|---|
| Verseifungszahl | 202·2 | 202·0 |
| Jodzahl | 30·1 | 30·4 |

Elementaranalyse: 2·3070 *g* Substanz; 0·6455 *g* $CO_2$; 0·2565 *g* $H_2O$.

In 100 Teilen:

| | | |
|---|---|---|
| C | 76·26 | 76·44 |
| H | 12·36 | 12·02 |
| O | 11·38 | 11·54 |

II. Oleodipalmitinsäureglyzerid aus Borneotalg. Schmelzpunkt der kristallisierten Substanz 38° C.

| | Gefunden | Berechnet |
|---|---|---|
| Verseifungszahl... | 202·3 | 202·0 |
| Jodzahl.......... | 30·3 | 30·4 |

Elementaranalyse: 2·6125 *g* Substanz; 0·7335 *g* $CO_2$; 0·2845 *g* $H_2O$.

In 100 Teilen:

| | | |
|---|---|---|
| C................ | 76·57 | 76·44 |
| H ................ | 12·09 | 12·02 |
| O ................ | 11·34 | 11·54 |

Die Zahlen deuten ebenfalls darauf hin, daß die Präparate selbst wesentlich reiner waren. Es haften offenbar solchen Kristallpartien, welche zwischen höher und niedriger, jedoch nicht stark divergierend schmelzenden und ähnlich zusammengesetzten Kristallfraktionen gelegen sind, Partikelchen an, die durch lediglich Umkristallisieren aus einem leichten Lösungsmittel, wie es Aceton allein vorstellt, nur schwierig zu entfernen sind. Da jedoch die ursprünglichen Verunreinigungen offenbar von Individuen stammen, deren Daten sehr nahe denjenigen der Hauptsubstanz gelegen sind, so war die Verunreinigung durch die Analyse nicht erkenntlich. Ich habe mich bei dieser Gelegenheit davon überzeugt, daß der Schmelzpunkt, welcher der geschmolzenen Substanz bei allen diesen Glyzeriden zukommt, durchaus je nach der Schnelligkeit, mit der die Substanz erstarrt, variiert. Rascheres Abkühlen z. B. hat sehr erhebliche Depressionen zur Folge.

## 2. Oleum stillingiae.

Das Vorhandensein des Oleodistearinsäureglyzerids im Borneotalg und Kakaofett veranlaßten mich, auch die erst auskristallisierenden Anteile aus dem Oleum stillingiae in dieser Hinsicht zu prüfen. Leider standen mir von diesen nur 15 *g* zur Verfügung. Ich löste sie in 150 *g* mit $^1/_8$ Chloroform versetztem Aceton und verfuhr wie beim Oleum cacao.

Ich gelangte schließlich zu einer geringen Menge einer Substanz, welche kristallisiert etwas über 44° C schmolz. Da sie den Schmelzpunkt der vermuteten Verbindung zeigte und es an Substanz mangelte, wurde lediglich die Bestimmung der Verseifungszahl vorgenommen.

| | Gefunden | Berechnet |
|---|---|---|
| Verseifungszahl... | 190·5 | 189·4 |

Es ist kaum zweifelhaft, daß auch im Oleum stillingiae das Olsäuredistearinsäureglyzerid vorkommt.

---

Daß das Kakaofett vorwiegend aus gemischten Glyzeriden zusammengesetzt ist, muß als festgestellt betrachtet werden. Desgleichen ist das Vorhandensein von Oleodistearinsäureglyzerid und Oleodipalmitinsäureglyzerid sichergestellt. Das Vorhandensein noch anderer gemischter Glyzeride geht zwar schon daraus hervor, daß die Verseifungszahl häufig zu 202 beobachtet wird, was sich mit der lediglichen Anwesenheit der genannten beiden Glyzeride schwer vereinigen läßt, insbesondere da die Jodzahl meist 34 bis 35 beträgt und bis 37 beobachtet wurde, während das Mittel der Jodzahlen von Oleodistearin und Oleodipalmitin nur 29·45 beträgt. Allein bezüglich derjenigen Substanz, in welcher ich ein Stearinsäurepalmitinsäureölsäureglyzerid zu erkennen geglaubt habe, bin ich bei fortgesetzten Untersuchungen zur Überzeugung gelangt, daß hier kein chemisch reines Individuum vorgelegen war. Das Oleodistearinsäurepalmitinsäureglyzerid rein zu fassen, ist mir bis jetzt nicht gelungen.

Ich bin sowohl mit der Aufklärung der Natur dieser Substanz sowie überhaupt mit den niedrig schmelzenden Anteilen des Kakaofettes beschäftigt. Bedenkt man, daß hier ein kompliziertes Gemisch der verschiedensten Glyzeride homologer und wahrscheinlich auch isomerer Natur vorliegt, so wird man die Schwierigkeiten, die sich einer einwandfreien Isolierung entgegenstellen, nicht unterschätzen.

Was Oleum stillingiae und das Fett aus den *Dipterocarpus*-Arten anbelangt, obwalten ähnliche Verhältnisse wie beim

Kakaofett. Es sind Gemische verschiedener gemischter Glyzeride. Ich möchte nur noch erwähnen, daß alle diese Fette gewisse gemeinsame Eigenschaften aufweisen, und zwar:

Erstens relativ schwierige Verseifbarkeit und zweitens Beständigkeit gegen atmosphärile Einflüsse.

Daß diese beiden Erscheinungen im Zusammenhange stehen, läßt sich nicht bezweifeln. Allein die zweitgenannte Eigenschaft, der Widerstand gegen das Ranzigwerden hat möglicherweise noch eine andere Ursache. Bei gemischten Glyzeriden mit zwei gleichartigen Säureresten kann der Ölsäurerest mit einem primären oder sekundären Hydroxyl des Glyzerins verestert sein. Ist das letztere der Fall, so ist er durch die beiden anderen Säurereste geschützt und die am leichtesten durch Sauerstoff und Wasser angreifbare Doppelbindung der Ölsäure kann sich diesen beiden Agentien gegenüber resistenter erweisen, als wenn sie frei liegt.

Seltenere feste Pflanzenfette kommen zuweilen in den europäischen Handel, werden gereinigt und zur Verfälschung der Kakaobutter verwendet. Gemäß der Zusammensetzung dieser Fette entzieht sich, wie leicht verständlich, ein solches Produkt der chemischen Kontrolle.

Die Arbeit über die Bestandteile fester Pflanzenfette wird fortgesetzt.

---

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Klasse erscheinen vom Jahre 1888 (Band XCVII) an in folgenden **vier** gesonderten **Abteilungen**, welche auch einzeln bezogen werden können:

Abteilung I. Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Kristallographie, Botanik, Physiologie der Pflanzen, Zoologie, Paläontologie, Geologie, Physischen Geographie und Reisen.

Abteilung II a. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Astronomie, Physik, Meteorologie und Mechanik.

Abteilung II b. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

Abteilung III. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Tiere, sowie aus jenem der theoretischen Medizin.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichnisse ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung Karl Gerold's Sohn (Wien, I., Barbaragasse 2) zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden auch in besonderen Heften unter dem Titel: »Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften« herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 10 K oder 10 Mark.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Originalauszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird, wie bisher, acht Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 3 K oder 3 Mark.

132

# SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

# [AK]ADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

**MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE.**

CXIV. BAND. II. UND III. HEFT.

**JAHRGANG 1905. — FEBRUAR UND MÄRZ.**

ABTEILUNG II b.

*ENTHÄLT* DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

(MIT 8 TEXTFIGUREN.)



A WIEN, 1905.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN KOMMISSION BEI KARL GEROLD'S SOHN,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

# INHALT

des 2. und 3. Heftes, Februar und März 1905 des CXIV. Bandes, Abteilung IIb der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Klasse.

Seite

**Böck F.**, Über das Anthragallolamid . . . . . . . . . . . . . . . . 171

**Russ F.**, Über die Einwirkung der stillen elektrischen Entladung auf Chlor. (Mit 5 Textfiguren) . . . . . . . . . . . . . . . . . . 195

**Wegscheider R.**, Über Lösungs- und Verdünnungswärmen . . . . . 215

**Munk J.**, Über die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf das aus Propionaldol durch Reduktion entstehende Glykol . . . . . 231

**Brückner C.**, Über die Reduktion von Sulfaten. (Mit 1 Textfigur) . . . 243

**Zellner J.**, Zur Chemie des Fliegenpilzes (*Amanita muscaria* L.). II. Mitteilung. (Mit 2 Textfiguren) . . . . . . . . . . . . . . . . 253

**Skraup Zd. H.**, Berichtigung über die Diaminosäuren aus Caseïn und Gelatine . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 274

**Wegscheider R.** und **Walter H.**, Über die Dichten von Soda- und Ätznatronlösungen . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 275

Preis des ganzen Heftes: 2 K 80 h = 2 Mk. 80 Pfg.

# SITZUNGSBERICHTE

DER

# KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

---

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE.

---

CXIV. BAND. II. HEFT.

---

ABTEILUNG II b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

12

# Über das Anthragallolamid

von

Dr. techn. **Friedrich Böck.**

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. Technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Jänner 1905.)

Unter dem Namen Amide der Oxyanthrachinone finden sich in der Literatur mehrfach Verbindungen beschrieben, welche durch Einwirkung von wässeriger Ammoniaklösung bei höherer Temperatur mit oder ohne Anwendung eines höheren Druckes auf Oxyanthrachinone entstehen. v. Georgievics hat im Jahre 1885 einige Mitteilungen[1] über das Anthragallolamid veröffentlicht, worin seine Darstellungsweise und ein Versuch, die Stellung der eingetretenen Aminogruppe zu bestimmen, beschrieben werden. Diese Arbeit mußte jedoch vorzeitig abgeschlossen werden und führte zur Annahme, daß die Aminogruppen an die Stelle der der Ketogruppe benachbarten Hydroxylgruppe (1) zu treten scheine. Das gebildete Anthragallolamid wäre demnach als 1-Amino-2-3-dioxyanthrachinon aufzufassen, da Georgievics bei der Eliminierung der Aminogruppe durch Einleiten von Stickstofftrioxyd in die kochende alkoholische Lösung seiner Substanz ein Produkt erhielt, dessen Analyse annähernd auf ein Dioxyanthrachinon stimmte, welches jedoch mit den beiden zu jener Zeit schon bekannten Dioxyanthrachinonen, dem Alizarin (OH:OH = 1:2) und dem Xanthopurpurin (1:3) nicht identisch erschien. Georgievics nahm daher in seinem aus dem Anthragallolamid erhaltenen Dioxyanthrachinon die Stellung 2, 3 an, welches Anthrachinonderivat damals noch nicht dargestellt war,

[1] Monatshefte für Chemie. *6*, 754.

Inzwischen wurde jedoch ein solches Präparat von Schöller[1] auf anderem Wege gewonnen und seine Konstitution mit Sicherheit erkannt. Es ist dies das Hystazarin, welches jedoch schon auf Grund der kornblumenblauen Farbe seiner Lösung in Ätzalkalien nicht mit dem Präparate Georgievics' identisch sein konnte, da sich letzteres in Alkalien rot löst. Diese Tatsache veranlaßte mich, in weiterer Verfolgung meiner Arbeiten über das Anthragallol und seine Derivate von neuem einen Konstitutionsnachweis für die Stellungen der drei Substituenten im Anthragallolamid zu versuchen beziehungsweise nachzuweisen, ob überhaupt in diesem Präparate ein Aminodioxyanthrachinon vorliege. Denn die Arbeiten v. Perger's[2] und Liebermann's[3] über die Reaktion zwischen Ammoniak und den Oxyanthrachinonen ergaben, daß sich unter Umständen auch Imide, wie Alizarinimid und Dianthrachinonaminoimid und deren Ammonsalze bilden können, welche durch die Elementaranalyse nicht immer sicher erkannt werden können, in ihren Reaktionen jedoch ein gänzlich anderes Bild als die Aminoverbindungen geben müssen. Gerade die Schwierigkeiten, das Anthragallolamid auf dem Wege der Diazotierung abzubauen, ließen mich lange Zeit bei diesem Gedanken beharren, bis ich endlich Tatsachen fand, welche für die Konstitutionsermittlung beweiskräftig erschienen.

**Neue Darstellungsweisen für das Anthragallolamid.**

Georgievics stellte sein Präparat durch längeres Kochen von Anthragallol mit stark überschüssiger konzentrierter Ätzammoniaklösung her, wobei das gebildete Amid in fast schwarzen Krusten beim Abdampfen zurückblieb und durch Umkristallisieren aus viel Alkohol in Form fast schwarzer Nädelchen mit grünem Metallglanz rein erhalten wurde. Diese Methode ist jedoch namentlich bei größeren Mengen recht unbequem und liefert auch einige verunreinigende Nebenprodukte. Ich untersuchte zunächst die beim Einengen der genügend lange gekochten ammoniakalischen Lösung des Anthragallols

[1] Berichte, *21*, 2503.

[2] Annalen, *183*, 209 ff.

[3] Journal für prakt. Chemie [2], *18*, 131.

sich sukzessive ausscheidenden Produkte, welche zum Teil in kleinen Nadeln kristallisiert waren, und fand, daß dieselben durchaus nicht identisch waren und teils aus dem Anthragallolamid, teils aus dem Ammonsalz des noch unveränderten Ausgangsmaterials bestanden. Eine Trennung beider ist ziemlich schwer und unbequem und mit bedeutenden Substanzverlusten verbunden.

Im folgenden sollen zunächst einige Abänderungen der genannten Darstellungsweise beschrieben werden, von denen die beiden letzteren eine recht leichte Gewinnung des Präparates auch in größerer Menge und in fast reinem Zustande gestatten.

Löst man Anthragallol[1] in überschüssiger, aber verdünnter Kali- oder Natronlauge auf und versetzt die grüne Lösung mit einer konzentrierten Ammonchloridlösung, so bildet sich sofort ein voluminöser, amorpher, rotbrauner Niederschlag, welcher nach dem Abfiltrieren und Auswaschen von Ätzalkalien mit schön blauer Farbe aufgenommen wird und mit dem Anthragallolamid Georgievics' identisch ist. Die Analyse dieses aus viel Alkohol oder aus Pyridin, worin es bei Kochhitze leicht löslich ist, umkristallisierten Produktes ergab:

I. 0·3882 *g* Substanz gaben 0·9362 *g* Kohlensäure und 0·1262 *g* Wasser.

II. 0·3952 *g* Substanz gaben 18·6 $cm^3$ Stickstoff bei 753 *mm* und 17·3° C.

In 100 Teilen:

| | Gefunden I | Gefunden II | Berechnet für $C_{14}H_5O_2.(OH)_2.NH_2$ |
|---|---|---|---|
| C.......... | 65·77 | — | 65·88 |
| H ......... | 3·61 | — | 3·53 |
| N ......... | — | 5·39 | 5·47 |

Zur Darstellung größerer Mengen von Anthragallolamid ist diese Methode nicht zu empfehlen, da die Trennung des feinflockigen Niederschlages von den großen Flüssigkeits-

[1] Für die freundliche Überlassung dieses wertvollen Präparates bin ich der Badischen Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., zu großem Dank verpflichtet, den ich auch an dieser Stelle zum Ausdruck bringe.

mengen unbequem wird und manchmal, anscheinend bei geringeren Konzentrationen, das Produkt ziemlich viel von unverändertem Anthragallol beigemengt enthält.

Nach einer zweiten Methode gelingt die Darstellung auch größerer Mengen — ich stellte bis zu 100 *g* in einer Operation dar — bei Anwendung eines reinen Ausgangsmaterials leicht, indem man Anthragallol in flüssiges wasserfreies Ammoniak einträgt oder besser in das in einem mit Kohlensäureschnee gekühlten Kolben befindliche, fein gepulverte Anthragallol einen Strom von trockenem Ammoniak leitet, bis es gehörig von der entstehenden Flüssigkeit durchtränkt ist. Nach dem Abdunsten derselben blieb eine fast schwarzgrüne Masse zurück, die sich, als ich sie behufs Entfernung des gebildeten Reaktionswassers längere Zeit auf 120 bis 150° erhitzte, dunkel braunviolett färbte und nunmehr mit schön blauer Farbe in Alkalilauge löslich war. Das Produkt stellte ein feines Pulver dar, das beim Schütteln im Glasgefäß oder beim Reiben stark elektrisch wurde. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Pyridin ergab die Analyse:

0·3278 *g* Substanz, bei 130° getrocknet, lieferten 0·7909 *g* Kohlensäure und 0·1017 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{14}H_9O_4N$ |
|---|---|---|
| C ......... | 65·80 | 65·88 |
| H ......... | 3·45 | 3·53 |

Die Substanz war also analysenrein und erwies sich ebenfalls in ihren Reaktionen identisch mit dem Anthragallolamid nach Georgievics.

Unterläßt man bei dieser Methode nach dem Abdunsten des überschüssigen flüssigen Ammoniaks das Erhitzen auf 130 bis 150° und entfernt etwa dessen Reste durch Waschen mit verdünnter Säure, so bildet sich Anthragallol zurück, ein Beweis dafür, daß sich anfänglich nur ein Ammonsalz des Anthragallols bildet und der Eintritt der Aminogruppe erst beim nachfolgenden Erhitzen auf höhere Temperatur stattfindet.

Weitere Versuche ergaben, daß sich dieses Ammonsalz auch ohne Anwendung von flüssigem Ammoniak beim Überleiten des Gases über feingepulvertes Anthragallol bildet, welches von demselben unter ziemlicher Erwärmung langsam aufgenommen wird. Erhitzt man gleichzeitig im Luftbade auf 120°, so kann der ganze Prozeß in einer Operation beendet werden. Ein anfängliches ganz schwaches Benetzen des Anthragallols mit Alkohol beschleunigt die Bildung des primär entstehenden Ammonsalzes. Da letztere, wie später erkannt wurde, auch schon beim Stehen von feingepulvertem Anthragallol über der gewöhnlichen konzentrierten wässerigen Ammoniaklösung eintritt und dabei natürlich weder einer eigenen Apparatur noch einer besonderen Aufsicht bedarf, bediene ich mich in letzter Zeit ausschließlich dieser Methode, welche auch in größerem Maßstabe bequem und billig zum gewünschten Amid in sehr reinem Zustande führt. Man läßt nach derselben das feingepulverte, vorher durch scharfes Trocknen bei 150° von noch anhaftenden Spuren des Kristallisationsmittels — meist Nitrobenzol — befreite Anthragallol, je nach dessen Menge, ein oder mehrere Tage unter einer großen Exsikkatorglocke über konzentriertem Ammoniak, welches eventuell mehrmals erneuert wird, in einer flachen Schale stehen und erhitzt hernach das entstandene schwarzgrüne Ammonsalz, mit einer Glasplatte lose bedeckt, so lange in einem Trockenschrank auf etwa 130°, bis es nicht mehr nach Ammoniak riecht und kein Wasser mehr abgibt. Bei Innehaltung dieser Vorschrift erhält man leicht ein reines, mit schön blauer Farbe in Ätzlauge lösliches Produkt; andernfalls führt eine Wiederholung des ganzen Vorganges zu diesem Ziel. Angestellte Versuche über den quantitativen Verlauf dieser Reaktionen ergaben, daß bei der Bildung des Anthragallolammonsalzes nur ein Molekül Ammoniak aufgenommen wird, welches beim Erhitzen mit der Hydroxylgruppe unter Wasserabspaltung reagiert und als Aminogruppe in den Kern tritt. Die bezüglichen Gewichtsveränderungen bei Verwendung reinsten, durch rasches Sublimieren im Vakuum in Form leuchtend zinnoberroter Flocken feinst verteilten Anthragallols waren folgende:

0·2900 *g* Substanz wogen nach zweistündigem Stehen über wässerigem Ammoniak und einstündigem späteren Verweilen im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure 0·3082 *g*. Bei nochmaligem zwölfstündigen Verweilen in der Ammoniakatmosphäre und nach Absorption des mechanisch noch anhaftenden Gases im Vakuumexsikkator trat bereits eine Gewichtabnahme auf 0·3070 *g* ein und färbte sich die Substanz bereits deutlich braunviolett, so daß die Annahme, daß die Substitution der Hydroxylgruppe durch die Aminogruppe langsam auch schon bei gewöhnlicher Temperatur beginnt, möglich erscheint. Nach zweistündigem Trocknen bei 150° wog die Substanz 0·2899 *g*.

Diese Gewichtsänderungen betragen demnach in 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet |
|---|---|---|
| Zunahme für die Addition: | | |
| von 1 Molekül $NH_3$ | 6·28 | 6·64 |
| für 2 Moleküle $NH_3$ | — | 13·28 |
| Gewichtsverlust für Austritt von 1 Molekül $H_2O$ aus $C_{14}H_5O_2.(OH)_2ONH_4$ | 6·31 | 6·59 |
| Ausbeute an Anthragallolamid aus Anthragallol | 99·96 | 99·61 |

Der Verlauf der Reaktion kann — die Reinheit des Ausgangsmaterials vorausgesetzt — also als quantitativ angesehen werden.

Für meine weiteren Untersuchungen diente stets ein nach der »trockenen Methode« gewonnenes Anthragallolamid, wie nach dem Vorschlage Georgievics' die Verbindung auch hier genannt werden soll. In Alkalien löst sie sich mit schön blauer Farbe, während ihr Baryt- und Kalksalz tief dunkelblaue, nach dem Trocknen fast schwarze Niederschläge bilden, welche in Wasser nur sehr wenig löslich sind. Beide — Alkali- und Erdalkalisalze — scheinen jedoch mit reinem Wasser eine Dissoziation zu erleiden, indem die blauen Lösungen der ersteren beim starken Verdünnen violett bis rot werden, letztere, frisch gefällt mit viel Wasser zusammengebracht, mit einem bräunlichen Farbenton in Lösung gehen. Die ge-

wöhnlichen organischen Solventien nehmen die Substanz durchwegs ziemlich schwer auf, kochendes Pyridin, Nitrobenzol und Anilin lösen jedoch ziemlich leicht.

Der basische Charakter des Amides ist stark zurückgedrängt. Verdünnte Mineralsäuren lösen nur sehr geringe Mengen mit gelbbrauner Farbe, während im Rückstand unverändertes Amid bleibt. Erst beim längeren Stehen mit konzentrierter Salzsäure oder rascher beim Erhitzen mit derselben schlägt die Farbe in ein helles Gelbbraun um und es bildet sich in feinen Nadeln das Chlorhydrat der Base, welches von der überschüssigen Salzsäure durch Absaugen über Asbest oder Glaswolle befreit und erst im Schwefelsäureexsikkator in einer Chlorwasserstoffatmosphäre, sodann über Ätzkalk getrocknet werden kann, ohne sich zu zersetzen.

Mit reinem Wasser und auch schon mit stark verdünnter Salzsäure tritt sofort Dissoziation zur freien Base ein, welche sich in rotbraunen Flocken ausscheidet.

Beim Erhitzen des Chlorhydrates spaltet dasselbe bei etwa 120° Chlorwasserstoff ab und das Amid bleibt zurück, doch verläuft dieser Prozeß, wie aus einem diesbezüglichen Versuche hervorging, nicht quantitativ.

Die großen Schwierigkeiten, welchen Georgievics und auch ich während langer Zeit bei den Diazotierungsversuchen begegneten, ließen in mir den Verdacht aufkommen, daß die beschriebene Verbindung nicht ein Anthragallolamid, sondern ein Imid von der Konstitutionsformel

```
          NH
     H    ||
     C    C    OH
   /   \/   \/   \
HC                 OH
 |                 |
HC                 OH
   \   /\   /\   /
     C    C    C
     H    O    H
```

sei, welches sich in seiner quantitativen Zusammensetzung von dem Amid $C_{14}H_5O_2.NH_2.(OH)_2$ nicht unterscheidet, wahrscheinlich jedoch infolge der sauren Natur des Imidwasserstoffs vierbasische Salze zu bilden vermag.

Eine Analyse der Alkalisalze hatte von vornherein wenig Aussicht, da mit Rücksicht auf die Dissoziation derselben beim Auswaschen auch mit Alkohol, worin sie sehr schwer löslich sind, ihre Reindarstellung unmöglich war. Die Salze kristallisierten nicht.

Das Barytsalz wurde durch Fällung der alkoholischen oder Pyridinlösung des Amides mit konzentriertem Barytwasser in geringem Überschuß, rasches Absaugen und nur flüchtiges Auswaschen annähernd rein erhalten. Die Analyse der exsikkatortrockenen Substanz ergab:

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{14}H_5O_2.NH_2.(O_2Ba)$ |
|---|---|---|
| Ba ......... | 34·48 | 32·63 |

Die angegebene Imidformel läßt die Bildung der Salze $C_{14}H_5O_4NBa_2$ oder $(C_{14}H_5O_4.NH)_2Ba_3$ erwarten, welchen jedoch ein weit höherer Barytgehalt entspricht:

In 100 Teilen:

| | Berechnet für | |
|---|---|---|
| | $C_{14}H_5O_4.N.Ba_2$ | $(C_{14}H_5O_4.NH)_2Ba_3$ |
| Ba ....... | 50·72 | 44·88 |

## Diazotierung des Anthragallolamides.

Die Versuche, durch Einleiten von Stickstofftrioxyd in die kochend alkoholische Lösung des Anthragallolamides zu dem entsprechenden Dioxyanthrachinon zu gelangen, hatten in Übereinstimmung mit den Angaben Georgievics' nur geringen Erfolg. Der notwendige große Überschuß an salpetriger Säure, welche zum Teil auch oxydierend wirken kann, hat die Bildung von Nebenprodukten zur Folge, welche nur schwer von dem Dioxyanthrachinon zu trennen sind. Überdies erfolgt auch keineswegs eine glatte Reaktion zwischen dem intermediär gebildeten Diazoprodukt und dem Alkohol, da dem ersteren, wie später erkannt wurde, nicht die erwartete Formel zukommt.

Bessere Ausbeuten erhält man, wenn man in die kochende Lösung nach dem Ansäuern mit Essigsäure oder verdünnter

Schwefelsäure langsam Natriumnitritlösung einfließen läßt, von dem jedoch ein bedeutender Überschuß notwendig ist. Nach dem Ausfällen durch Wasser und mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol bewies die Inkonstanz des Schmelzpunktes das Vorliegen mehrerer Produkte, von denen der in Barytwasser mit roter Farbe lösliche Teil recht gering war.

Ich vermutete als Ursache dieses abnormalen Verhaltens des vorliegenden Amins seine geringe Basizität und versuchte nun, die Diazotierung teils direkt in konzentriert schwefelsaurer Lösung, teils in stark saurer alkoholischer Lösung durchzuführen. Beispielsweise wurden nach ersterer Methode 5 *g* trockenes Anthragallolamid mit 20 $cm^3$ konzentrierter Schwefelsäure in einer Reibschale innig bis zur homogenen sirupdicken Lösung verrieben und sonach langsam unter Kühlung eine Auflösung von 1·6 *g* Natriumnitrit in 10 $cm^3$ Schwefelsäure zugegeben. Die früher rotbraune Farbe schlägt dabei in gelbbraun um.

Nach einer halben Stunde wurde in 120 $cm^3$ absolutem Alkohol unter Kühlung eingegossen und sodann ohne Rücksicht auf etwaige Ausscheidungen eine halbe Stunde unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde von den anorganischen Salzen abfiltriert und mit dem gleichen Volumen heißen Wassers versetzt. Die beim Abkühlen ausfallende orangerote, zum Teil fein kristallisierte Masse wurde nach dem Waschen mit wenig Alkohol und Eisessig mehrere Male umkristallisiert, wobei der Schmelzpunkt der glänzend braunen Nadeln von 250 auf 257° stieg. Eine durch Sublimation weiter gereinigte Probe schmolz bei 258°.

Die aus Eisessig erhaltenen Kristalle lösten sich leicht mit blutroter Farbe in Alkali, schwerer in Barytwasser. Die Substanz enthielt Kristallessigsäure, und zwar wurden von 0·7431 *g* desselben beim Trocknen bei 120° 0·0989 *g* oder 13·31%, während dem Entweichen der Kristallessigsäure aus dem von Plath[1] beschriebenen Essigsäurepurpuroxanthin $3\,C_{14}H_8O_2 . 2\,C_2H_4O_2$ ein Trocknungsverlust von 14·28% entsprechen würde.

[1] Berichte, *10*, 615.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Zahlen:

I. 0·2433 *g* der bei 120° getrockneten Substanz lieferten 0·6142 *g* Kohlensäure und 0·0745 *g* Wasser;

II. 0·2651 *g* Substanz 0·6663 *g* Kohlensäure und 0·0803 *g* Wasser.

III. 0·2722 *g* nochmals aus Eisessig umkristallisierter Substanz (Schmelzpunkt 258°) gaben 0·6858 *g* Kohlensäure und 0·0815 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | | Berechnet für $C_{14}H_5O_2.(OH)_2$ |
|---|---|---|---|---|
| | I | II | III | |
| C........ | 68·84 | 68·55 | 68·72 | 70·00 |
| H........ | 3·40 | 3·37 | 3·33 | 3·33 |

Die Substanz war stickstofffrei und konnte demnach nichts anderes als ein wohl noch nicht ganz reines Dioxyanthrachinon sein. Ihr Schmelzpunkt lag noch 5° unter dem von Plath mit 262 bis 263° angegebenen.

Die Diazotierung in stark mineralsaurer alkoholischer Lösung wurde mittels Amylnitrit durchgeführt und gestattete nach vielfachen Versuchen, auch den entstandenen Diazokörper in ziemlich reinem Zustande zu fassen und in recht befriedigender Ausbeute auf das Dioxyanthrachinon zu verarbeiten.

Mit absolutem Alkohol verdünnte Lösungen des Anthragallolamides in konzentrierter Schwefelsäure ändern auf Zusatz von Amylnitrit ihre Farbe und lassen bald einen goldgelben flimmernden Körper ausfallen, welcher sich unter dem Mikroskop als zu kleinen Sphärokristallen vereinigte Nädelchen erwies.

Es war naheliegend, in diesem Produkte das gesuchte Diazosulfat, eventuell die freie Diazobase zu erkennen, welche Annahme sich jedoch durch die Analyse nicht bestätigte. Die Versuche, durch Erhitzen dieser Reaktionsmasse in ihrer alkoholisch-schwefelsauren Mutterlauge die gewünschte Reduktion zum Dioxyanthrachinon durchzuführen, lieferten ein schwer trennbares Substanzgemisch, in welchem neben Dioxy-

anthrachinon wahrscheinlich äthylierte Dioxyanthrachinone vorlagen. Auch die in vielen Fällen bei anderen Diazokörpern beobachtete Erscheinung, daß bei ihrer Reduktion durch Alkohol ein Ersatz der Stickstoffgruppe durch Äthoxyl statt durch Wasserstoff eintritt, war anzunehmen. Da in diesem Falle aus dem gebildeten Monoäthyläther des Anthragallols auf die Stellung der Aminogruppe im ursprünglichen Anthragallolamid kein Schluß gezogen werden kann, unterließ ich eine weitere Trennung und Aufklärung dieser Substanzen und versuchte, die Reduktion mittels Kupferpulver möglichst bei gewöhnlicher Temperatur durchzuführen. Der Arbeitsvorgang war folgender: 10 *g* Anthragallolamid wurden am Wasserbad in 40 $cm^3$ konzentrierter Schwefelsäure gelöst und nach dem Erkalten in 450 $cm^3$ Methylalkohol (um allenfalls statt der Äthoxyl- die besser bekannten Methoxylverbindungen zu erhalten) langsam eingerührt. Eine geringe Menge schwarzen Schlammes wurde entfernt und das Filtrat nach dem Abkühlen auf etwa 25 bis 30° mit 5 *g* frisch destilliertem Amylnitrit (Fraktion von 95° Siedepunkt) versetzt. In wenigen Minuten erfolgt eine sehr reichliche Ausscheidung rotgelber flimmernder Sphärokristalle. Nach einstündigem Stehen wurde die Reduktion durch Zugabe von 3 bis 4 *g* frischgefälltem Kupferpulver in der Kälte eingeleitet und schließlich durch schwaches Erwärmen zu Ende geführt, bis die übrigens ziemlich mäßige Stickstoffentwicklung aufhört. Die Diazoverbindung löst sich dabei langsam auf.

Nach neuerlichem Filtrieren wurde Wasserdampf eingeleitet und die während des Abdestillierens des Alkohols ausfallende dunkelbraune Masse gesammelt. Behufs weiterer Reinigung wurde sie zunächst in wenig Kalilauge gelöst und die tief dunkelrote Lösung in etwa 1 *l* siedenden Barytwassers gegossen und nach kurzer Zeit abgesaugt und mit heißem Wasser der Rückstand ausgewaschen. Aus dem blutrot gefärbten Filtrate fällt durch Ansäuern ein gelber Niederschlag, der aus Weingeist in verfilzten gelben, feinen Nadeln kristallisierte. Ihr Schmelzpunkt lag bei 266°, also etwas höher als der des früher erhaltenen Dioxyanthrachinons und sogar noch höher als die Literaturangabe Plath's. Im übrigen glich der Körper ziemlich genau dem früher beschriebenen.

Der große Überschuß an konzentrierter Schwefelsäure sowie die Tatsache, daß das abfiltrierte Diazoprodukt für sich allein beim Kochen mit absolutem Alkohol erst nach vielen Stunden vollständig zersetzt war, wobei sich eine schwarzbraune, anscheinend amorphe Masse bildete, ließ die beschriebene Methode für die Konstitutionsbestimmung unzweckmäßig erscheinen. Ich versuchte nunmehr, das Diazoprodukt selbst einer Analyse zu unterziehen. Zu diesem Zwecke wurde aus reinstem Anthragallolamid eine bei etwa 40° gesättigte alkoholische Lösung derselben hergestellt und so lange rauchende Salzsäure zugegeben, bis der Farbenumschlag in rotgelb die Bildung des Chlorhydrates anzeigte. Nach dem Abkühlen wurde mit wenig überschüssigem reinen Amylnitrit diazotiert, die ausfallenden, goldgelb glänzenden Kriställchen abfiltriert und mit ganz schwach angesäuertem Alkohol gründlich gewaschen. Unter dem Mikroskop erkennt man hellgelbe, sehr kleine und dünne Plättchen mit abgerundeten Ecken, manchmal gewölbt und zu blumenartigen Aggregaten vereinigt.

Die Substanz erschien einheitlich und wurden aus 2 *l* der alkoholischen Lösung etwa 2 *g* derselben erhalten. Durch viertägiges Stehen im Vakuumexsikkator über Kalk und Schwefelsäure wurde sie getrocknet und in diesem Zustande analysiert, da sie ein Erhitzen auf 100° nicht ohne beginnende Zersetzung verträgt. Beim raschen Erhitzen verpufft der Körper unter starkem Aufblähen und löst sich mit roter Farbe in Alkali auf, um sich darin bald unter Gasentwicklung zu zersetzen.

In Wasser ist die Substanz nur spurenweise löslich und erteilt ihm eine ganz schwache, rosenrote Färbung. Auch in Alkohol, Äther, Benzol etc. ist sie sehr schwer mit gelber Farbe löslich und verträgt langes Kochen mit ihnen, bevor eine Zersetzung deutlich wird. Aus Essigäther konnte sie sogar umkristallisiert werden, ohne dabei jedoch an Reinheit zu gewinnen.

Diese Widerstandsfähigkeit steht im Gegensatz zu den voraussichtlichen Eigenschaften eines Diazoproduktes und überdies war die Substanz so gut wie chlorfrei. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

I. 0·1989 *g* Substanz (exsikkatortrocken) gaben, mit CuO gemischt verbrannt, 0·4599 *g* Kohlensäure und 0·0447 *g* Wasser.

0·1505 *g* derselben Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas 15·3 $cm^3$ Stickstoff bei 19° C. und 739·6 *mm* (korr.).

II. 0·1796 *g* Substanz gaben 17·5 $cm^3$ Stickstoff bei 18° C. und 745·3 *mm* (korr.).

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | I | II | $C_{14}H_7O_4N_2Cl$ | $C_{14}H_8O_5N_2$ | $C_{14}H_6O_4N_2$ |
| C........ | 63·06 | — | 55·54 | 59·16 | 63·16 |
| H........ | 2·50 | — | 2·31 | 2·82 | 2·26 |
| N........ | 11·34 | 11·01 | 9·26 | 9·86 | 10·53 |
| Cl ....... | 0·0 | 0·0 | 11·74 | 0·0 | 0·0 |

Die Substanz konnte demnach weder das erwartete Diazochlorid noch die freie Diazobase sein, sondern stimmt recht gut auf die Formel $C_{14}H_6O_4N_2$.

Die derselben zu Grunde liegende Konstitution kann folgende sein:

```
         CH    CO    C.OH
    HC //  \  /  \  / \\ C.N=N
      |     ||    ||   |     /
    HC \\  /  \  /  \ // C.O
         C     CO    C
         H           H
```

Sie erklärt sich leicht aus der inneren Anhydrisierung der intermediär entstehenden freien Diazobase

```
          H
          C     CO    COH
    HC  /  \  /  \  /1\\
       |     ||    ||  2| C.N=N.OH
    HC  \  /  \  /  \3// C.OH
         CH    CO    CH
```

mit einer der Stickstoffgruppe benachbarten Hydroxylgruppe der Stellung 1 oder 3. Ein zweites Isomeres konnte ich nicht auffinden.

Auf Grund dieses Diazoanhydrides erklärt sich leicht das abweichende Verhalten meines Produktes von den gewöhnlichen Diazoreaktionen, namentlich beim Kochen mit nur schwach angesäuertem Alkohol. Bei Gegenwart eines großen Säureüberschusses ist wohl die Existenz des normalen Diazosulfates wahrscheinlich, während aber andrerseits eben dadurch die Reduktion mit Alkohol anormal verläuft.

Bei anderen ähnlichen Anhydriden der Diazogruppe mit benachbarten Hydroxyl-, Carboxyl- oder Sulfogruppen wurde schon öfters die Aufspaltung der Sauerstoff-Stickstoffbindung beim Auflösen in Alkalien beobachtet und dieselbe Erscheinung war hier zu erwarten. Gelingt es, gleichzeitig die Diazogruppe unter Ersatz derselben durch Wasserstoff zu reduzieren, so mußte ich in meinem Falle zum Dioxyanthrachinon (1, 3), dem Xanthopurpurin gelangen. Tatsächlich ist dies mittels alkalischer Zinnchlorürlösung möglich.

Doch erschien es mir hiebei wegen der Gefahr einer Kuppelung der nunmehr aufgelösten Diazogruppe mit einem Kernwasserstoff oder einer Bildung von Azoxyverbindungen tunlich, folgendermaßen zu verfahren.

15 *g* fein gepulvertes Anthragallolamid werden mit konzentrierter Salzsäure zu einem dünnen Brei verrieben und am Wasserbade solange bedeckt erhitzt, bis die Farbe gleichmäßig gelb geworden ist. Dann gießt man in etwa 2 *l*, mit ungefähr 100 $cm^3$ konzentrierter Salzsäure angesäuerten Alkohol und verteilt das zum Teil ungelöst bleibende Chlorhydrat durch energisches Rühren. Nach Zugabe der hinreichenden Menge [1] Amylnitrit läßt man unter zeitweisem Rühren mehrere Stunden stehen.

Übrigens schadet ein Überschuß von Nitrit nicht. Nach beendigter Diazotierung saugt man den feinen Kristallbrei auf großem Filter ab, wäscht mit angesäuertem Alkohol mehrere Male nach und trocknet über Kalk und Schwefelsäure oder auf

---

[1] Bei dieser Gelegenheit möchte ich bemerken, daß das käufliche Amylnitrit meist nur zu einem recht mäßigen Prozentsatz wirkliches Nitrit enthält und daher darauf, wenn man es nicht fraktionieren will, Rücksicht genommen werden muß.

der Tonplatte. Das Filtrat kann ohneweiters nach dem Eintragen neuer Chlorhydratmengen und Zugabe von Amylnitrit für eine wiederholte Darstellung benützt werden.

10 *g* des trockenen Diazoanhydrids wurden sodann feinst zerrieben (eine Explosionsgefahr besteht hiebei nicht) und mit 200 *cm*³ Wasser und mit überschüssigem Zinnchlorür (etwa 7 bis 8 *g*) innigst verrührt. Diese Aufschlämmung läßt man dann in eine kalte Lösung von 15 *g* KOH in 200 *cm*³ Wasser unter starkem Rühren langsam einfließen und beseitigt die starke Schaumbildung durch einige Tropfen Äther. Nach zweistündigem Stehen wird stark mit Salzsäure angesäuert und erwärmt. Es fällt ein dicker, schleimiger, gelbbrauner Niederschlag, welcher nach dem Absaugen erst mit heißer verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser gewaschen wird. Eine weitere Reinigung kann durch Umkristallisieren aus Alkohol oder Eisessig nur schwer erfolgen, besser auf dem Wege über das Barytsalz. Die Substanz wurde zu diesem Behuf in der gerade zureichenden Menge verdünnter Kalilauge gelöst und in etwa 1 *l* kochend heißen, verdünnten Barytwassers gegossen und rasch filtriert. Der Rückstand wird mit heißem verdünnten Barytwasser, solange dasselbe noch stark rot abläuft, nachgewaschen und im Filtrate die Substanz durch Salzsäure bereits ziemlich hellgelb gefällt. Eventuell wiederholt man diese Methode und kristallisiert schließlich aus Eisessig, der in der Kälte nur wenig löst, um. Die Substanz erschien hiebei je nach der Schnelligkeit des Abkühlens in hellbraun bis gelben, glänzenden Nadeln, welche im reinen Zustand einen Schmelzpunkt von 270° C. aufwiesen, der auch bei einer sublimierten Probe konstant blieb. Auch eine von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. stammende Probe von chemisch reinem Xanthopurpurin schmolz glatt bei 270°, der Verreibungsschmelzpunkt zwischen beiden war ebenfalls genau 270°, während Plath an seinem Materiale 263° fand (siehe Beilstein, III. Bd., III. Aufl., p. 425). Bekanntlich gelingt ja die vollkommene Trennung der Polyoxyanthrachinone nur zu oft äußerst schwer.

Die Analyse meines Präparates, bei 150° getrocknet, ergab folgende Zahlen:

I. 0·2181 *g* Substanz lieferten 0·5556 *g* Kohlensäure und 0·0667 *g* Wasser.
II. 0·2093 *g* Substanz lieferten 0·5314 *g* Kohlensäure und 0·0634 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_{14}H_6O_2(OH)_2$ |
|---|---|---|---|
| | I | II | |
| C........ | 69·48 | 69·25 | 70·00 |
| H........ | 3·40 | 3·36 | 3·33 |

Das Produkt löst sich sehr leicht mit blutroter Farbe in Ätzalkalien sowie in Natriumcarbonat, mit gelblichroter in Ammoniak. In Barytwasser ist es ebenfalls rot löslich, doch nicht so leicht, als es nach verschiedenen Literaturstellen den Anschein hat. In Aceton und heißem Eisessig ist es leicht löslich, etwas schwerer in Alkohol und Benzol. Beim Kochen mit verdünnter Natriumacetatlösung bildet sich das Natriumsalz. Die von Plath angegebene Löslichkeit in siedender Alaunlösung konnte ich an meinem und am Vergleichspräparat der B. A. S. F. nur in sehr geringem Maße beobachten.

Ein durch Kochen mit Essigsäureanhydrid dargestelltes Diacetylprodukt kristallisierte in gelben Nadeln aus Eisessig und schmolz bei 179 bis 181°. Liebermann[1] gibt 183 bis 184° an. Bei der Analyse wurden gefunden:

0·3253 *g* Substanz, bei 140° getrocknet, lieferten 0·7905 *g* Kohlensäure und 0·1100 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{14}H_6O_2(O.C_2H_3O)_2$ |
|---|---|---|
| C........ | 66·27 | 66·66 |
| H........ | 3·76 | 3·70 |

Zur weiteren Identifizierung wollte ich nunmehr den Dimethyläther meines Dioxyanthrachinons darstellen. Nach Plath entsteht der Dimethyläther des Xanthopurpurins beim

[1] Liebermann, Annalen, *183*, 215.

Erhitzen desselben mit äquivalenten Mengen von Kaliumhydroxyd und Jodmethyl auf 120°. Nach seiner Vorschrift trennt man denselben von eventuell gebildetem Monomethyläther und unangegriffenem Xanthopurpurin durch Waschen mit verdünnter Lauge. Ich beobachtete in meinem Falle, daß hiebei nicht eine gelbe, sondern eine orangerote Substanz im Filter blieb, welche mit heißer Lauge sich hochrot färbte und schwer löslich war. Beim Ansäuern wurde sie gelb. Ich vermutete eine ungenügende Methylierung und wiederholte dieselbe mit derselben Substanz mehrmals, bis ich zu einem Körper gelangte, welcher in alkoholischer Lösung mit Barytwasser keine rote Fällung mehr gab und erhielt ihn aus Eisessig in schönen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 153°. Diese Substanz färbte sich auch beim Kochen mit Lauge nicht mehr, konnte aber mit dem Xanthopurpurindimethyläther von Plath, der den Schmelzpunkt mit 179 bis 180° angibt, nicht identisch sein.

Ich wiederholte zunächst an meinem Vergleichsxanthopurpurin der B. A. S. F. die Methylierung genau nach den Angaben Plath's und erhielt als Rückstand beim Waschen mit sehr verdünnter Lauge eine Substanz, welche nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Eisessig bei 187° schmolz und trotz des etwas höheren Schmelzpunktes mit dem Dimethyläther Plath's (Schmelzpunkt 180°) identisch zu sein schien. Jedoch auch diese Substanz zeigte das Verhalten, welches mir bei meinem methylierten Xanthopurpurin auffiel, beim Erwärmen mit Alkalilauge, mit roter Farbe in Lösung zu gehen und beim Abkühlen in Form tiefroter, sehr schwer löslicher Flocken wieder auszufallen. Es muß also auch der Dimethyläther Plath's befähigt sein, ein Alkalisalz zu bilden, obwohl ihm keine freie Hydroxylgruppe mehr zukommt.

Ein Versuch, mit Dimethylsulfat den gewünschten Äther darzustellen, hatte ebenfalls bei beiden zu identifizierenden Präparaten den gleichen Erfolg. Beim Schütteln ihrer alkoholischen Lösungen mit Dimethylsulfat bei gewöhnlicher Temperatur fällt ein fein verteilter, roter Niederschlag, in Wasser ziemlich schwer löslich, welcher nach dem Ansäuern aus Eisessig umkristallisiert, bei 185 bis 187° schmolz und ebenfalls

in kalter, sehr verdünnter Kalilauge unlöslich, beim Erwärmen mit ihr rot in Lösung ging. Beim Ansäuern des alkalischen Filtrates dieses Niederschlages (vom Xanthopurpurin B. A. S. F. stammend), welches, aller Voraussicht nach, unverändertes Xanthopurpurin und dessen Monomethyläther enthalten mußte, entstand zunächst eine orangerote Fällung, welche auf Zusatz von mehr Salzsäure gelb wurde, um aber nach einigen Stunden sich langsam grün zu färben.

Auch bei meinem Dioxyanthrachinon wurde einmal beim längeren Stehenbleiben des von der Methylierung stammenden, ursprünglich alkalischen, dann aber angesäuerten Filtrates eine derartige Grünfärbung des Niederschlages beobachtet. Mein Material reicht leider gegenwärtig nicht aus, diese, erst während des Abschlusses dieser Arbeit wahrgenommenen, auffallenden Tatsachen näher zu studieren. Doch kann ich nicht umhin, schon jetzt einer Vermutung Raum zu geben, nach welcher die Erklärung in der Existenz tautomerer Formen des Xanthopurpurins respektive seiner Methyläther zu suchen wäre. Die Grünfärbung beim Ansäuern des monomethylätherhaltigen, alkalischen Filtrates würde etwa durch folgende Formelbilder erklärt werden können.

CO $OCH_3$ CH ONa CO → $OCH_3$ CH OH → $OCH_3$ $CH_2$ C = O

| I. | II. | III. |
| --- | --- | --- |
| Na-Salz des Monomethyläthers rot, löslich. | Freier Monomethyläther gelb, Enolform, lagert sich um zur → | Ketoform |

Die beiden Wasserstoffe einer Methylengruppe, wie in Formel III, sind jedoch unter Umständen auch methylierbar und man könnte zu einem trimethylierten Derivat von der Formel

CO $C.OCH_3$ $C\langle^{CH_3}_{CH_3}$ C = O CO

gelangen. Möglicherweise besitzt der früher beschriebene, alkalibeständige Methyläther meines Dioxyanthrachinons diese oder die entsprechende Enolformel

$C.OCH_3$
$C.CH_3$
$C.OCH_3$

Ohne Rücksicht auf die besprochene Grünfärbung des, wie schon erwähnt, nur vermuteten Monomethyläthers konnte allerdings die Bildung eines dieser letzten Formel entsprechenden Produktes durch die Annahme erklärt werden, daß dem im normalen Xanthopurpurindimethyläther zwischen beiden Methoxylgruppen stehenden Kernwasserstoff saure Eigenschaften zukommen und ihn demnach befähigen, unter Einwirkung starker warmer Kalilauge durch das Metallatom und sodann unter Einwirkung von Jodmethyl durch eine Methylgruppe substituiert zu werden. Das Resultat einer Methoxylbestimmung nach Zeisel liefert einen Anhaltspunkt für die angenommene Formel, welcher ein β-Methylanthracenkern zu Grunde liegt.

0·1718 *g* meines bei 130° getrockneten alkaliunlöslichen Methyläthers vom Schmelzpunkt 153° lieferten 0·2805 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

| | | Berechnet für | |
|---|---|---|---|
| | Gefunden | $C_{14}H_6O_2.(OCH_3)_2$ (1, 3) | $C_{14}H_5.CH_3.O_2(OCH_3)_2$ (2; 1, 3) |
| $OCH_3$ .... | 21·56 | 23·13 | 21·95 |

Zu weiteren Untersuchungen reichte das Material nicht aus und möchte ich mir dieselben vorbehalten. Die Zinkstaubdestillation müßte demnach ein β-Methylanthracen liefern und die Substanz mit dem noch nicht dargestellten Dimethyläther des bereits bekannten β-Methylxanthopurpurins identisch sein.

---

Obwohl mit den bisherigen Ausführungen nicht direkt in Bezug stehend, möchte ich noch einige Verbindungen erwähnen,

welche vor Erhalt des oben beschriebenen Diazoproduktes und seiner weiteren Verarbeitung in der Hoffnung, zum Konstitutionsnachweis dienlich zu sein, dargestellt wurden. Um den Einfluß der freien Hydroxyle auf die Aminogruppe und ihr Verhalten bei der Diazotierung zu eliminieren, wollte ich dieselben schützen. Da eine direkte Acetylierung oder Methylierung, ohne letztere zu tangieren, nicht möglich war, versuchte ich zunächst, die Aminogruppe mit Benzaldehyd zu kondensieren, um die gebildete Benzylidenverbindung mittels Jodmethyl und Alkali zu dimethylieren und sodann durch Behandeln mit Säure unter Abspaltung des Benzylidenrestes in ein Dimethoxyamidoanthrachinon überzuführen, welches sich vermutlich leicht und normal diazotieren ließe.

2 *g* reines Anthragallolamid wurden mit 15 $cm^3$ Benzaldehyd kurze Zeit gekocht und das in letzterem schwer lösliche Kondensationsprodukt nach dem Verdünnen mit Benzol abgesaugt und mit Benzol, Alkohol und Petroläther gut gewaschen. Glänzende braune Prismen vom Schmelzpunkt 257 bis 258°, der auch nach nochmaligem Umkristallisieren aus Benzaldehyd konstant blieb. Ausbeute 2·5 *g*. Die Analyse ergab:

0·2067 *g* Substanz, bei 140° getrocknet, lieferten 0·5537 *g* Kohlensäure und 0·0717 *g* Wasser.

0·3713 *g* Substanz gaben nach Dumas 12·9 $cm^3$ Stickstoff bei 16° C. und 758 *mm*.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{14}H_5O_2.(OH)_2N{=}CH.C_6H_5$ |
|---|---|---|
| C ......... | 73·06 | 73·47 |
| H ......... | 3·85 | 3·79 |
| N ......... | 4·05 | 4·08 |

Die Substanz hatte demnach die erwartete Zusammensetzung und war durch Säuren und durch Alkalien leicht spaltbar. In letzteren anfangs rot löslich, schlug die Farbe beim Erwärmen rasch über Rotviolett in Blau um, während Benzaldehydgeruch auftrat. Die Spaltung durch Alkali stand im Widerspruch zu dem analogen Verhalten bei Amidophenolbenzylidenverbindungen und machte die Verwendung der

Substanz zur Methylierung an beiden Hydroxylen leider illusorisch. Auffallend ist, daß diese Spaltung auch schon beim Erwärmen mit Pyridin eintrat, in welchem sie in der Kälte mit gelbbrauner Farbe schwer löslich, beim Erwärmen mit tiefroter Farbe aufgenommen wird. Nach dem Ausfällen durch Wasser ist die Substanz sofort mit blauer Farbe in Alkali löslich.

In kaltem Essigsäureanhydrid ist die Verbindung sehr schwer löslich, beim Kochen damit tritt ebenfalls Spaltung ein. Dagegen löst sich die feingepulverte Benzylidenverbindung beim Schütteln mit einem kalten Gemisch von Essigsäureanhydrid und trockenem Pyridin nach und nach mit gelbbrauner Farbe auf.

Setzt man nach etwa 2 Stunden vorsichtig unter Kühlung Wasser bis zur Trübung zu, dann bildet sich nach kurzer Zeit eine grüngelbe Kristallmasse vom Schmelzpunkt 158°, die sich anscheinend wieder unter Benzaldehydabspaltung schon beim Kochen mit Alkohol zersetzt und wohl als Acetylverbindung anzusehen ist.

Auch die *p*-Nitrobenzylidenverbindung war gegen Alkali nicht beständig und ich versuchte daher auf umgekehrtem Wege durch

## Amidierung des Anthragalloldimethyläthers,

welchen ich in einer früheren Abhandlung beschrieben habe,[1] zu einem Dimethoxyaminoanthrachinon zu gelangen, in welchem Falle nach Eliminierung der Aminogruppe die Konstitution des Anthragallolamides und gleichzeitig des genannten Anthragalloldimethyläthers erwiesen gewesen wäre, wenn jenes nach dem Verseifen mit konzentrierter Schwefelsäure ein mit dem Anthragallolamid identisches Produkt gegeben hätte.

3 *g* des l. c. beschriebenen Anthragalloldimethyläthers (Schmelzpunkt 160°) geben beim sechs- bis achtstündigen Erhitzen mit 20 $cm^3$ wässerigem oder alkoholischem Ammoniak unter Druck auf 100° eine tiefrote Lösung, aus welcher sich beim Abkühlen oder schon früher reichliche Mengen feiner

---

[1] Monatshefte für Chemie, 1902, p. 1012.

braunvioletter Nadeln ausscheiden. Nach dem Abfiltrieren wäscht man mit ammoniakalischem Wasser, bis das Filtrat farblos abläuft. Ausbeute 3 *g*. Schmelzpunkt 230°, nach dem Umkristallisieren aus 500 $cm^3$ Benzol 231°. Auch in Alkohol ist die Substanz mit rotvioletter Farbe schwer löslich, in Wasser fast gar nicht.

Verdünnte, kalte Salzsäure löst sehr leicht mit gelber Farbe und läßt nach einigem Stehen rostrote Nadeln ausfallen, welche wohl das Chlorhydrat der Base vorstellen. Beim Erwärmen derselben oder der Lösung tritt Trübung ein und es scheidet sich quantitativ ein in hellgelben, seidenartigen Nadeln kristallisierter Körper aus, welcher mit Kali- oder Natronlauge in ein sehr schwer lösliches, hochrotes Salz übergeht und genau den Schmelzpunkt des Anthragalloldimethyläthers von 160° zeigt. Durch diesen und das rote Natriumsalz ist die Identität beider bewiesen. In der salzsauren Lösung ist Chlorammon enthalten und hat daher die warme Salzsäure auf das Amid einfach verseifend unter Rückbildung zum Ausgangsmaterial gewirkt. Gelegentlich der Diazotierung trat dasselbe ein.

Kalilauge löst das beschriebene Anthragalloldimethylätheramid erst gelbrot, während beim Erhitzen die Lösung tiefrot wird, um bald, unter Ammoniakentwicklung, die charakteristischen, hochroten, schwerlöslichen, feinen Nädelchen des Kalisalzes des Anthragalloldimethyläthers ausfallen zu lassen. Mit konzentrierter Schwefelsäure läßt sich hingegen das Amid ziemlich hoch (150 bis 200°) erhitzen, ohne Verseifung zu erleiden, denn beim Eingießen in kaltes Wasser entsteht danach noch immer eine klare Lösung, welche erst beim Erhitzen wieder den ursprünglichen Anthragalloldimethyläther entstehen läßt. Im Anthragallolamid ist die Aminogruppe sowohl gegen Säuren als Alkalien sehr beständig (erst bei 300° wirkt konzentrierte Salssäure glatt zu Anthragallol verseifend), so daß wohl in diesen beiden Amiden die Stellung der Aminogruppe eine verschiedene sein dürfte. Eine Entmethylierung des Anthragalloldimethylätheramids zu einem Aminodioxyanthrachinon gelang mir bisher noch nicht. Doch gedenke ich auch diese Versuche noch fortzusetzen und später darüber zu berichten.

Das Resultat dieser Arbeit ist demnach die Auffindung neuer, einfacher Darstellungsmethoden für das Anthragallolamid und das Studium seines Verhaltens bei verschiedenen Diazotierungsmethoden. Mittels Amylnitrit konnte dasselbe in ein Diazoanhydrid übergeführt werden, welches sich durch alkalische Zinnchlorürlösung zum Xanthopurpurin reduzieren läßt, so daß demnach die Stellung der Aminogruppe zwischen beiden Hydroxylen bestimmt ist. Versuche zur Darstellung der Methyläther des Xanthopurpurins lassen die Existenz tautomerer Verbindungen vermuten.

Schließlich werden die Benzylidenverbindungen des Anthragallolamids und ihre Reaktionen sowie die Amidierung des Anthragalloldimethyläthers und das Verhalten dieses Amids beschrieben.

---

# Über die Einwirkung der stillen elektrischen Entladung auf Chlor

von

**Franz Russ.**

Aus dem chemischen Laboratorium des k. k. Technologischen Gewerbemuseums in Wien.

(Mit 5 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. März 1905.)

Im Jahre 1902 hat Kellner[1] die Mitteilung gemacht, daß Brom, der stillen Entladung hochgespannter Ströme (Teslaströme) ausgesetzt, eine bleibende Veränderung erleidet. Hier findet sich auch die Angabe, daß Chlor, denselben Bedingungen unterworfen, Eigenschaften annimmt, die dem gewöhnlichen Chlorgas abgehen. So soll entladenes Chlor auf im Dunkeln befindliche Essigsäure unter Bildung von Chloressigsäuren reagieren, eine Reaktion, welche sonst nur unter dem Einfluß des direkten Sonnenlichtes stattfindet. Schon viele Jahre früher hat Kellner ein Patent[2] genommen, welches eine Erhöhung der bleichenden Wirkung des Chlors durch vorhergehende Entladung desselben zum Zwecke hat, und Paramores[3] hat einen dazu passenden Apparat konstruiert. Hingegen gibt Vernon[4] an, daß stille elektrische Entladung weder Chlor noch ein Gemenge von Chlor- und Bromdampf verändern. In jüngster Zeit ist die Veränderung, welche Chlorgas durch die stille elektrische Entladung erfährt, gelegentlich der Einwirkung

[1] Z. für Elektrochemie, VIII, 500. Vergl. ferner Wiener Anz., *12*, 15. Mai.

[2] E. P. 22438 vom 23. Dezember 1891; D. R. P. 67980 vom 5. Februar 1892.

[3] Öst. P. 11180 vom 15. Oktober 1902.

[4] Chem. News, *63*, 67 (1891).

des Lichtes auf die Vereinigung von Wasserstoff und Chlor durch Mellor[1] beobachtet worden, welcher fand, daß solches Chlor, welches vor der Vermischung mit Wasserstoff entladen wird, eine kürzere Induktionsperiode zeigt als gewöhnliches Chlor.

Ich habe die Angaben von Kellner über die Veränderung des Chlors durch stille elektrische Entladung unter geänderten Bedingungen nachgeprüft.

Die vorliegende Arbeit schließt sich an Versuche ähnlicher Richtung an, die ich im Vorjahre gemeinsam mit den Herren Doktoren Margulies begonnen habe, deren Weiterführung aber eingetretener Schwierigkeiten wegen verschoben werden mußte.

Bei der vorliegenden Arbeit handelte es sich zunächst um die Entscheidung der Frage, ob Chlor durch die stille elektrische Entladung verändert wird. Um eine eventuelle Veränderung meßbar zu verfolgen, bediente ich mich des Benzols als Prüfsubstanz. Es ist bekannt, daß Chlor auf im Dunkeln befindliches Benzol in sehr geringem Maße einwirkt und daß diese Reaktion meßbar nur unter dem Einfluß des Lichtes stattfindet. Entladenes Chlor reagiert, wie Vorversuche zeigten, auf im Dunkeln befindliches Benzol unter Bildung von Chlorierungsprodukten, hauptsächlich Benzolhexachlorid. Durch Verdunsten der Benzollösung bei gewöhnlicher Temperatur konnten die Produkte in fester und somit wägbarer Form erhalten werden. In der vorliegenden Arbeit sind ausschließlich Versuche angeführt, bei denen Benzol als Prüfsubstanz diente.

Für die Erzeugung der stillen elektrischen Entladung sah ich von Teslaströmen ab und verwendete hochgespannte Ströme sehr kleiner Periode.

## Die Versuchsanordnung.

Die Versuchsanordnung setzt sich aus einer chemischen und einer elektrischen zusammen.

---

[1] Proceed. Ch. Soc., *20*, 140 und 196; C. B., 1904, II, 290 und 1905, I, 206.

Die chemische Versuchsanordnung bezweckte ein kontinuierliches Durchstreichen des Chlors durch den Apparat für stille elektrische Entladung und die Einwirkung des entladenen Chlors auf Benzol.

Das Chlor wurde aus Kaliumpermanganat und Salzsäure nach der Vorschrift von Graebe[1] entwickelt und zunächst durch Wasser, dann durch konzentrierte Schwefelsäure geleitet. An die mit Schwefelsäure gefüllte Waschflasche war ein Rohr angeschmolzen, welches zur eventuellen Aufnahme von Phosphorpentoxyd diente.

Das Benzol war zweifach destilliertes Kahlbaum'sches »thiophenfreies Benzol«.

Der Apparat für stille elektrische Entladung hatte die beistehende Form, welche sich nach einer Reihe von Versuchen, welche auch an anderen Stoffen als am Chlor durchgeführt wurden, als die zweckmäßigste erwies (Fig. 1). Die kleine Kugel *a* von zirka 10 $cm^3$ Inhalt gestattete das Ansammeln von flüssigen Produkten, die bei einer Entladung auftreten können, oder auch das Einfüllen von anderen Stoffen, deren Dampf allein oder gemeinsam mit anderen Gasen entladen werden soll. Es ist im allgemeinen zweckmäßig, das Gas von unten ein- und oben austreten zu lassen, um eine gleichmäßige Füllung des Gefäßes durchzuführen. Diese Art der Gasleitung war schon deshalb notwendig, weil bei den vorliegenden Versuchen das Chlor kontinuierlich durch das Gefäß strich. Das Gaszuführungsrohr gestattet ferner eine Kühlung des Gases. Bei den hochgespannten Strömen, mit welchen hier gearbeitet wurde, erschien es notwendig, das innere Rohr *i* stark nach außen zu verlängern, um ein Überspringen der Funken zwischen dem inneren Leitungsdrahte und der äußeren flüssigen Belegung zu vermeiden. Sowohl das Gaszuführungs- als das Gasableitungsrohr waren mit Schliffen versehen, um eine Verbindung mit den anschließenden Apparaten zu ermöglichen. Für die Versuche wurden Gefäße mit verschiedener innerer Weite genommen, um die Abhängigkeit zwischen der Aktivität und der Größe des Dielektrikums zu untersuchen.

---

[1] Berichte, *1902*, 43.



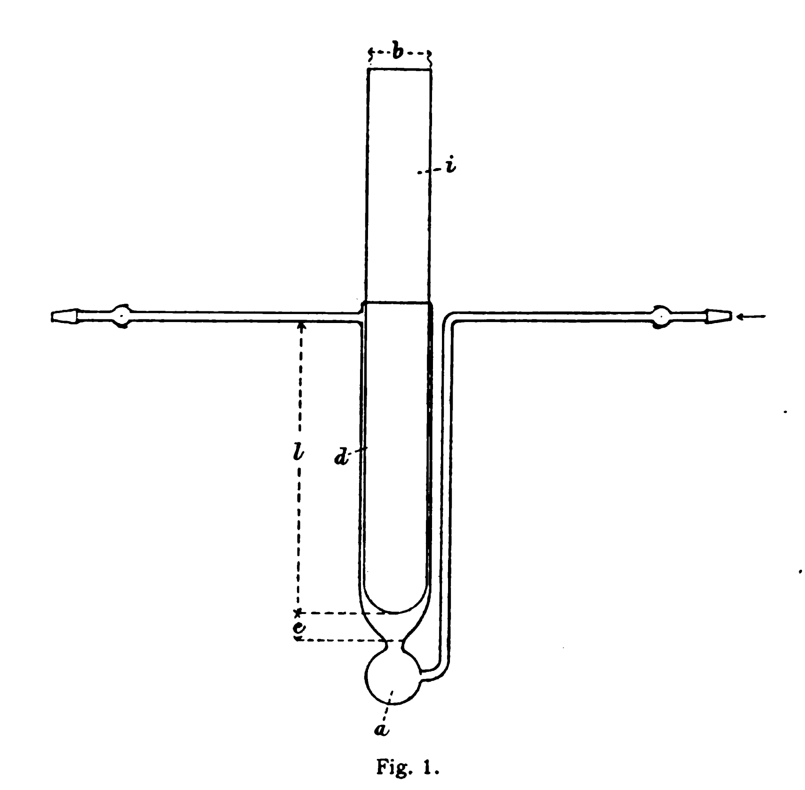



Fig. 1.

Tabelle 1.

| Gefäß-nummer | *l* Zenti-meter | *b* Zenti-meter | *c* Zenti-meter | *s* Milli-meter | *d* Milli-meter | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 11·0 | 2·5 | 1·0 | 1·06 | 2 bis 3 | |
| 2 | 11·0 | 2·5 | 1·0 | 1·06 | 3 » 4 | |
| 3 | 10·5 | 2·7 | 1·0 | 1·06 | 4 » 5 | |
| Quarz | 10·5 | 2·7 | 1·0 | 1·05 | 4 » 5 | Die Dicke des Quarzglases ist verschieden. |
| 4 | 11·0 | 2·0 | 1·0 | 1·06 | 10 | |

*s* bedeutet die durchschnittliche Dicke des Glases. Die übrigen Bezeichnungen sind aus der Zeichnung ersichtlich.

Außerdem stand ein Entladungsgefäß aus Quarzglas zur Verfügung, welches in denselben Dimensionen gearbeitet war wie das am günstigsten wirkende Glasgefäß. Das Quarzgefäß war von der Firma Heraeus nach meinen Angaben gefertigt. Die Glasgefäße waren aus Thüringer Geräteglas hergestellt. Die Dicke der Röhren des Glas- als auch des Quarzgefäßes betrug zirka 1 *mm*.

Um bei den folgenden Versuchen nicht jedes einzelne Gefäß zu beschreiben, gebe ich eine Tabelle, in welcher die Dimensionen der bei den Versuchen benützten Gefäße zusammengestellt sind (Tabelle 1).

Als innere und äußere Belegung verwendete ich verdünnte Schwefelsäure, die durch einige Stücke Eis gekühlt war. Bei Anwendung tieferer Temperatur erschien es notwendig, das innere Glasrohr zu versilbern, während als Belegung für das äußere ein dicht anliegender Kupferdraht diente.

Die allgemeine Versuchsanordnung ergibt sich aus Fig. 2.

1 ist der Chlorentwicklungsapparat, 2 und 3 die mit Wasser respektive Schwefelsäure gefüllten Waschflaschen, 4 das Rohr für die Aufnahme des Phosphorpentoxydes, 5 der Apparat für die stille elektrische Entladung, den ich später kurz als »Entladungsgefäß« bezeichne, 6 ein Stativ, welches aus einem umgebogenen dicken Glasstabe bestand, an welchem zwei aus Hartgummi gefertigte Ringe, die zur Vermittlung der Stromzufuhr von der Funkenstrecke zum Entladungsgefäß dienten, sich bewegen konnten; 7 ist ein kleiner Apparat, welcher zur Aufnahme des Benzols diente, das sich in dem ersten Schenkel desselben befand. Es wurden jeweils 8 $cm^3$ eingefüllt. In dem zweiten Schenkel und in dem sich daran anschließenden U-Rohre kondensierte sich das Benzol. Der Apparat, welcher das Benzol aufnahm, war in eine rot gefärbte Flüssigkeit getaucht, welche den Zutritt chemisch wirksamer Strahlen verhinderte. An das U-Rohr war noch ein Blasenzähler angeschaltet. Von hier aus ging das überschüssige Chlor durch einen mit Kalk und Kohle gefüllten Turm, welcher mit einer Saugpumpe in Verbindung stand. Bei *a* war ein Glashahn und vor demselben ein Rohr mit Hahn angeschmolzen, welch letzteres in direkter Verbindung mit der Pumpe stand. Es war

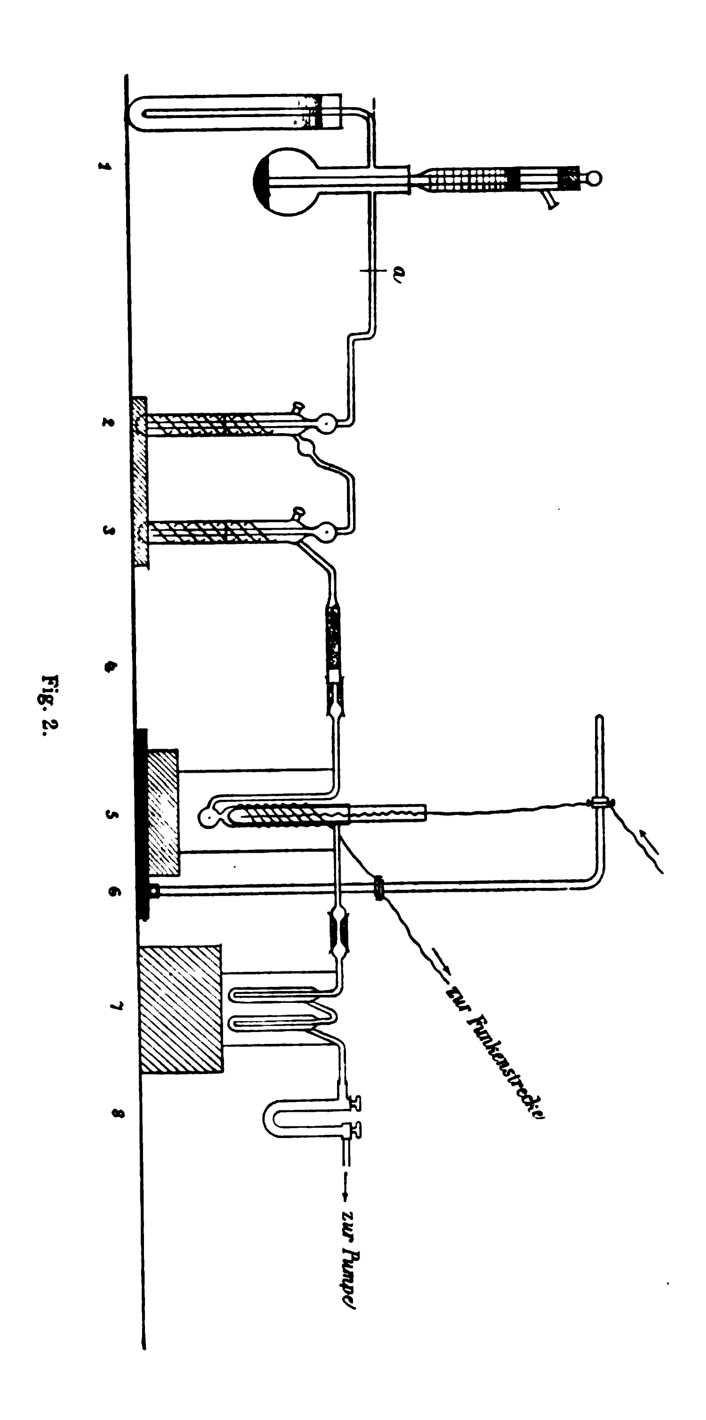



Fig. 2.

dadurch leicht, den Chlorstrom, wenn notwendig, statt durch die Apparatur direkt zur Pumpe zu leiten. Bei dieser Anordnung waren die einzelnen Glasteile verschmolzen, respektive durch Schliffe miteinander verbunden. Nur wenn an Stelle der Glasgefäße das Quarzgefäß benützt wurde, mußte dieses mit den anschließenden Apparaten verkittet werden. Als Kitt benützte ich einen Asphaltkitt.

Die elektrische Versuchsanordnung bezweckte die Erzeugung verhältnismäßig hochgespannter Wechselströme sehr kleiner Perioden. Es stand mir für die Versuche ein Induktor zur Verfügung, dessen Maximalschlagweite 40 *cm* betrug. Derselbe hatte eine Primärentwicklung von vier Lagen Draht von je 200 Windungen. Die Gesamtwindungszahl der Sekundärspule betrug zirka 70000. Als Unterbrecher für diesen Induktor benützte ich einen Wehneltunterbrecher. Die Primärspannung betrug 110 Volt. Durch den Sekundärstrom wurden zwei Leydenerflaschen geladen, von denen jede einen Durchmesser von 16 *cm* und eine Höhe der belegten Flächen von 17·5 *cm* aufwies. Von den Leydenerflaschen ging der Strom zu einer verstellbaren Funkenstrecke. In der Mehrzahl der Fälle war der Apparat für die stille elektrische Entladung parallel zur Funkenstrecke geschaltet. Bei dieser Arbeit kamen die folgenden Schaltungen in Betracht:

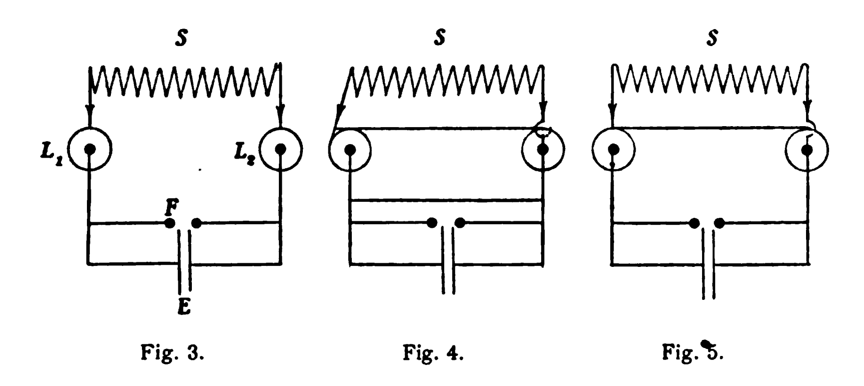



Fig. 3. Fig. 4. Fig. 5.

Es bedeutet *S* die Sekundärspule des Induktors, $L_1$ und $L_2$ die Leydenerflaschen, *F* die Funkenstrecke, *E* das Entladungsgefäß.

Die Funkenstrecke war bei den Versuchen so gestellt, daß eben kein Funkenübergang an derselben stattfand, da sich zeigte, daß oszillierende Entladung keine nennenswerte Wirkung ausübt.

Der Wehneltunterbrecher verlangte, um normal »anzusprechen«, 2 Ampère. Dann war bei Schaltung Fig. 3 und 4 ein Funkenübergang in den mit Chlor gefüllten Entladungsgefäßen nicht zu vermeiden. Es wurden daher nur wenige Versuche mit dieser Schaltung durchgeführt, bei denen dann der Unterbrecher infolge der geringen Primärstromstärke (unter 1 Ampère) »tief« ansprach.

Um aber trotzdem mit 2 Ampère so arbeiten zu können, daß der Unterbrecher normal anspricht und keine Funken im Entladungsgefäß auftreten können, wurde Schaltung Fig. 5 angewandt, die eine Verminderung der Elektrizitätsmenge bezweckt.

## Experimenteller Teil.

### *a)* Die Bildung von aktivem Chlor.

Um die bei dieser Versuchsanordnung unter verschiedenen äußeren Bedingungen erhaltenen Mengen aktiven Chlors miteinander zu vergleichen, wäre es notwendig gewesen, jeweils gleiche Volumini Chlor in gleichen Zeiten zu entladen. Um eine Mehrwirkung entladenen Chlors gegenüber gewöhnlichem Chlor messend zu verfolgen, erschien es notwendig, mindestens 500 $cm^3$ Chlor in einer Stunde der Wirkung der stillen elektrischen Entladung auszusetzen. Es hätten daher vielfach größere Mengen Chlorgas aufbewahrt werden müssen. Um die hiebei auftretenden Schwierigkeiten zu umgehen, zog ich es vor, eine gleichmäßige Entwicklung von Chlor herbeizuführen und das sich kontinuierlich entwickelnde Gas eine Stunde lang der Entladung auszusetzen und auf Benzol einwirken zu lassen. Daß diese Methode für den vorliegenden Zweck brauchbar war, ergab sich aus vier Bestimmungen, in denen jeweils eine Stunde lang Chlor in am Schlusse der Apparatur befindliches Jodkalium geleitet wurde. Das ausgeschiedene Jod wurde maßanalytisch bestimmt.

Die vier Versuche ergaben, daß durch das Entladungsgefäß in einer Stunde je 1·81, 1·82, 1·85, 1·78 *g* Chlor gingen. Das macht im Mittel 1·81 *g* oder 571 *cm*³ Chlor bei 0° und 760 *mm* pro Stunde.

Zunächst wurde durch die in Fig. 2 gekennzeichnete Versuchsanordnung Chlor durchgeleitet und auf im Dunkeln befindliches Benzol einwirken gelassen, um die in einer Stunde gebildeten Mengen von Benzolchloriden bei den im Laboratorium herrschenden Lichtverhältnissen kennen zu lernen. Es ergab sich hiebei, daß die in einer Stunde bei den verschiedenen Lichtverhältnissen gebildete Menge durchschnittlich 0·0007 *g* betrug.

Wurde das Chlorgas aber, bevor es auf das im Dunkeln befindliche Benzol einwirken konnte, der stillen elektrischen Entladung bei 0° unterzogen, so war die Menge der in derselben Zeit gebildeten Chlorierungsprodukte eine weitaus größere und betrug im Durchschnitte 0·045 *g*. Die Versuche wurden mit verschiedener Schaltung durchgeführt; die Resultate derselben sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle 2.

| Versuch-nummer | Gefäß-nummer | *I* | *S* | Erhalten in Gramm |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 0·5 bis 0·7 | 1 | 0·05 |
| 2 | 2 | 0·6 » 0·7 | 2 | 0·05 |
| 3 | 3 | 2 | 3 | 0·04 |
| 4 | 3 | | 3 | 0·04 |

Es bedeutet *I* die Primärstromstärke in Ampère, *S* die angewandte Schaltung, wobei in 1 das Entladungsgefäß mit der Funkenstrecke hintereinander, in 2, 3 und 4 dasselbe parallel zur Funkenstrecke geschaltet war. Es wurde durchwegs bei 0° entladen. Die Dauer eines jeden Versuches betrug eine Stunde.

In der letzten Spalte der Tabelle sind die jeweils in einer Stunde erhaltenen Mengen Benzolchloride angeführt. Die Bestimmung geschah derart, daß die Benzollösung, welche noch Chlor gelöst enthielt, unter Abschluß von Licht bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten gelassen wurde. Die trockenen Produkte wurden einer direkten Wägung unterzogen. Das durch die Einwirkung des entladenen Chlors auf im Dunkeln befindliches Benzol erhaltene Produkt ist zum allergrößten Teile Benzolhexachlorid. Daß auch Substitutionsprodukte gebildet wurden, konnte erst nachgewiesen werden, als größere Mengen Substanz zur Verfügung standen. Das Benzolhexachlorid wurde einerseits durch den Schmelzpunkt, andrerseits durch Kochen mit alkoholischer Natronlauge und Rücktitrieren der überschüssigen Lauge mit Salzsäure bestimmt.

Aus den oben angeführten Versuchen ergibt sich zunächst, daß Chlor, der stillen elektrischen Entladung ausgesetzt, aktiv wird und seine Aktivität auch außerhalb des Entladungsgefäßes behält. Der Grad der Aktivität ist von der Art der Schaltung unabhängig.

Es läßt sich annähernd der Gehalt des entladenen Chlors an aktivem Chlor berechnen. In der Annahme, daß das gesamte aktive Chlor sich an das Benzol addiert und das erhaltene Produkt nur Benzolhexachlorid ist, würden zur Bildung von 0·045 *g* Benzolhexachlorid 0·0329 *g* Chlor erforderlich sein. Der entladene Anteil des Chlors betrug zirka 1·81 *g*, so daß der Prozentgehalt des entladenen Chlors an aktivem Chlor sich annähernd zu 1·8% ergibt.

Die Erforschung der elektrischen Bedingungen, unter denen sich bei der gegebenen Versuchsanordnung aktives Chlor bildet, stieß anfangs auf große Schwierigkeiten. Die Bedingungen sind am günstigsten, wenn im Entladungsraum keinerlei Lichterscheinung wahrnehmbar ist. Versucht man aber unter jenen Stromverhältnissen zu arbeiten, bei denen das mit Luft gefüllte Entladungsgefäß die Erscheinung der Glimmentladung gibt, so ist beim Durchstreichen von Chlorgas das Auftreten grünlich gefärbter Funken wahrnehmbar, welche jede Bildung aktiven Chlors verhindern.

### *b)* Die Verminderung der Aktivität entladenen Chlors.

Die durch die Entladung herbeigeführte Aktivität des Chlors konnte in einer Reihe von Versuchen nicht, beziehungsweise nur in geringem Maße wahrgenommen werden.

1. Einfluß der Temperatur. Eine Verminderung der Aktivität wurde stets beobachtet, wenn bei Zimmertemperatur statt bei 0° entladen wurde. Diese Erscheinung war auch dann zu bemerken, wenn sich in der Kugel des Entladungsgefäßes flüssiges Chlor befand, der eigentliche Entladungsraum aber nicht gekühlt war.

So erhielt man bei Anwendung des Gefäßes Nr. 3 0·0045 *g*, als bei Zimmertemperatur entladen wurde, und 0·014 *g*, als sich in der Kugel flüssiges Chlor befand, der eigentliche Entladungsraum aber nicht weiter gekühlt wurde.

2. Einfluß der Primärstromstärke. Eine Verminderung der Aktivität trat in allen jenen Fällen ein, in welchen die primäre Stromstärke einen jeweils von der Schaltung abhängigen Wert überschritt. Die Glimmentladung ging hiebei in einen Funkenregen über, welcher eventuell gebildetes aktives Chlor infolge der Temperaturerhöhung wieder zerstörte. Wie spätere Versuche ergaben, wird tatsächlich aktives Chlor durch höhere Temperatur inaktiv.

3. Einfluß der Trocknung. Der Grad der Reaktionsfähigkeit des entladenen Chlors ist ferner von der Art der Trocknung abhängig, derart, daß bereits ein Durchstreichen des Gases durch eine höhere Schichte Schwefelsäure genügt, die Aktivität zu vermindern, was in noch stärkerem Maße bei der Trocknung des Chlors durch Phosphorpentoxyd der Fall ist.

Wird das durch Wasser geleitete Chlor durch eine 1 *cm* hohe Schichte Schwefelsäure geleitet, dann entladen und auf Benzol einwirken gelassen, so bilden sich durchschnittlich 0·045 *g* Chlorierungsprodukte in einer Stunde. Bei einer 9 *cm* hohen Schwefelsäureschichte bildeten sich in einer Stunde 0·0022 *g*, als bei diffusem Tageslicht, und 0·0030 *g*, als bei Auerlicht entladen wurde. Bei der Phosphorpentoxydtrocknung erhielt man im ersten Falle 0·0014, im letzteren 0·0021 *g*. Es hat den Anschein, als ob der Grad der Aktivität durch die

Phosphorpentoxydtrocknung um ein Drittel gegenüber der Schwefelsäuretrocknung vermindert wird. Aus diesen Versuchen ergibt sich zunächst, daß ein gewisser Feuchtigkeitsgehalt die Bildung aktiven Chlors begünstigt, beziehungsweise, daß der Grad der Aktivität von dem Feuchtigkeitsgehalt abhängig ist.

Die Erhöhung der Aktivität des Chlors durch die Gegenwart geringer Mengen Feuchtigkeit bei der Entladung steht in vollkommener Analogie mit der Eigenschaft belichteten Chlors, bei welchem die Gegenwart von Feuchtigkeit die Aktivität gegenüber Wasserstoff erhöht. Auf diesen Umstand wurde von verschiedener Seite hingewiesen, wie z. B. neuerdings durch Mellor,[1] Gautier und Hélier,[2] Bevan[3] etc.

4. Einfluß der Belichtung. Eine Verminderung der Aktivität entladenen Chlors konnte ferner in einer Reihe von Versuchen beobachtet werden, welche anscheinend unter jenen Bedingungen ausgeführt wurden, bei denen man aktives Chlor erhielt. Gemeinsam war all diesen Versuchen, daß das ultraviolette Licht das Entladungsgefäß nicht traf. War bei den bisherigen Versuchen das Entladungsgefäß von einem dünnwandigen Becherglas (unter 1 *mm* Wandstärke) umgeben, welches zur Aufnahme der verdünnten Schwefelsäure diente, so war in jenen Fällen, in welchen keine Mehrwirkung des entladenen Chlors beobachtet wurde, das Entladungsgefäß von einem dickwandigen, 3 bis 4 *mm* starken Glasgefäß umhüllt. Ein solches Glas läßt aber ultraviolette Strahlen in nur geringem Maße durch. Es konnte ferner eine Mehrwirkung nicht beobachtet werden, wenn das Entladungsgefäß mit Metallbelegung versehen war, um eine Entladung bei tiefen Temperaturen zu ermöglichen. Bei letzteren hätte man doch eine erhöhte Mehrwirkung des Chlors erwarten können. Diese Mehrwirkung blieb auch aus, wenn das Entladungsgefäß mit einer Eiskältemischung umgeben war und die Metallbelegungen durch dicht am Glase sitzende Kupferspiralen ersetzt waren, die so lagen, daß Licht in den Entladungsraum treten konnte.

---

[1] C. B., *1904*, I, 1057.

[2] C. r., *124*, 1267 (1897).

[3] Proc. Royal Soc. London, *72*, 5 (1903).

Die folgende Tabelle zeigt die Verminderung der Aktivität bei den angeführten Versuchen. Bei allen war Gefäß Nr. 3, $I = 2$ Ampère und Schaltung 3 in Anwendung. Die Dauer der Entladung betrug je eine Stunde, so daß die erhaltenen Werte mit dem Normalwert von 0·045 *g* verglichen werden müssen.

Tabelle 3.

| Versuchnummer | | Erhalten in Gramm |
|---|---|---|
| 1 | Entladungsgefäß von einem 3 *mm* starken Glasgefäß umgeben. $T = 0°$ ................. | 0·010 |
| 2 | Innere Belegung Silber, äußere Kupferspirale. $T = -6°$ ............................. | 0·011 |
| 3 | Innen versilbert, äußere Belegung Stanniol. $T = -10°$ ............................. | 0·010 |
| 4 | | 0·007 |

Die geringe Differenz zwischen 3 und 4 erklärt sich, weil bei Versuch 4 die Trocknung größer war als bei 3.

Die Vermutung, daß die Gegenwart ultravioletter Strahlen für die Bildung aktiven Chlors notwendig ist, führte mich zu dem Versuche, die Entladung bei Abschluß von Licht, also in einer Dunkelkammer vorzunehmen. Die Dunkelkammer wurde aus Holz lichtdicht gefertigt und die ganze Apparatur, mit Ausnahme des Apparates für die Erzeugung des Chlors in dieselbe gestellt. Um das Entladungsgefäß trotzdem beobachten zu können, wurden an den Längswänden in der Höhe des Entladungsgefäßes zwei aus starkem roten Glase gefertigte Fenster lichtdicht eingekittet. In der Nähe des einen Fensters stand eine Glühlampe.

Zwei Versuche ergaben das übereinstimmende Resultat, daß durch die Entladung bei 0° nur 0·006 *g* Benzolchloride entstanden.

Dieselbe geringe Menge konnte aber auch erhalten werden, als Chlor, ohne entladen zu werden, eine Stunde durch das in der Dunkelkammer befindliche Benzol strich. Ich habe mich

dann weiter überzeugt, daß nicht entladenes, aber belichtetes Chlor auf im Dunkeln befindliches Benzol einwirkend nur jene Mengen Benzolchloride bildet, die auch entstehen, wenn das Chlor vorher nicht belichtet wurde.

Eine ebenso geringe Menge bildete sich auch dann, wenn die vorhergehende Belichtung des Chlors durch direktes Tageslicht in einem Quarzgefäße durchgeführt wurde, welches bekanntlich für ultraviolette Strahlen durchlässig ist.

Die weitaus geringere Aktivität des im Dunkeln entladenen Chlors gegenüber solchem, das bei Gegenwart von Licht entladen wurde, läßt erkennen, daß erst die Gegenwart beider Faktoren, der Entladung und des Lichtes, eine erhöhte Aktivität bedingen. Die früheren Versuche machen es wahrscheinlich, daß es ultraviolette Strahlen sind, die die Aktivität erhöhen.

5. Der Einfluß des Dielektrikums. In einer Reihe von Versuchen wurde ferner die Beziehung zwischen der Weite des Entladungsraumes und der pro Stunde gebildeten Menge aktiven Chlors untersucht. Zur Entscheidung dieser Frage wurde durch jedes der drei Gefäße, von denen das erste eine Weite von 2 bis 3 *mm*, das zweite eine solche von 4 bis 5 *mm* und das dritte eine solche von 10 *mm* besaß, Chlor je eine Stunde durchgeleitet und entladen und die gebildeten Mengen Benzolchloride gemessen. Dieselben betrugen als Durchschnitt von je zwei übereinstimmenden Versuchen: 0·034, 0·045, 0·02 *g*. Es ergibt sich demnach, wie zu erwarten war, daß bei gleichen elektrischen Bedingungen die Weite des Entladungsraumes eine wesentliche Rolle bei der Aktivierung des Chlors spielt. Eine ähnliche Abhängigkeit hat in anderen Fällen de Hemptinne beobachtet.

### *c)* Das Verhalten des aktiven Chlors.

Es erschien von Interesse zu wissen, ob diese Aktivität des Chlors auch auf längere Strecken erhalten bleibt. Die Prüfung geschah derart, daß das das Entladungsgefäß verlassende Chlor durch eine 200 *cm* lange Röhre geleitet wurde, um sodann auf im Dunkeln befindliches Benzol einzuwirken.

Ein 50 *cm* langer Anteil des Rohres befand sich in einem Verbrennungsofen. Durch diese Anordnung konnte auf einfache Art das Verhältnis des entladenen Chlors sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als auch beim Erhitzen geprüft werden.

Es ergab sich zunächst, daß das entladene Chlor seine Aktivität auch auf lange Strecken bei gewöhnlicher Temperatur behält. Drei Versuche zeigten übereinstimmend, daß die jeweils in einer Stunde erhaltenen Mengen von Benzolchlorid 0·06, 0·05, 0·05 *g* betrugen. Dieselbe Menge wurde früher erhalten, als das Benzol direkt hinter dem Entladungsgefäß geschaltet war. Wird hingegen das entladene Chlor erhitzt, so verliert es seine Aktivität gegenüber Benzol. Es ergab sich dies aus zwei Versuchen, die unter denselben Versuchsbedingungen ausgeführt wurden, wobei lediglich der 50 *cm* betragende Anteil des Glasrohres auf zirka 500° erhitzt wurde.

Bei 370° bildeten sich noch 0·0074 *g*, nicht viel mehr als durch die Einwirkung nicht entladenen Chlors auf Benzol.

Ich möchte hier eines Patentes von Sinding-Larsen[1] erwähnen, wonach dem durch Elektrolyse gewonnenen Chlor seine Aktivität durch Erhitzen desselben auf 700 bis 800° benommen werden soll. Es ist eine in den Kreisen der Technik bekannte Erscheinung, daß elektrolytisch gewonnenes Chlor aktiver ist als das auf chemischem Wege erhaltene und demzufolge zur Chlorkalkfabrikation nicht genommen werden kann.[2]

Ebenso verliert das entladene Chlor seine Aktivität, beziehungsweise wird dieselbe stark herabgedrückt, wenn dasselbe, bevor es auf Benzol einwirkt, durch Wasser geleitet wird. Da bildeten sich statt 0·045 *g* 0·01 *g* Benzolchloride. Diese Eigenschaft des entladenen Chlors steht in vollkommener Analogie mit der von P. V. Bevan[3] beobachteten Erscheinung des belichteten Chlors, das seine Eigenschaft, mit Wasserstoff zu reagieren, verliert, wenn es vorher durch Wasser geleitet wird.

---

[1] D. R. P. 99767 vom 12. Jänner 1898.

[2] Vergl. auch die Diskussion über diesen Gegenstand auf der IX. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft. Z. f. Ech., *1902*, 503.

[3] Proc. Royal Soc. London, *72*, 5; C. B., 1903, II, 542.



### *d)* Versuche mit einem Entladungsgefäß aus Quarzglas.

Um einen weiteren Einblick in die Bedingungen zu erhalten, welche der Bildung des aktiven Chlors zu Grunde liegen, wurde eine Reihe von Versuchen durchgeführt, in denen an Stelle des aus Glas gefertigten Entladungsgefäßes ein solches aus Quarzglas benützt wurde. In erster Linie wurden Gemenge von Benzoldampf und Chlorgas, welche durch kontinuierliches Durchleiten von Chlor durch das in der Kugel *a* im Entladungsgefäß befindliche Benzol erhalten wurden, der Entladung ausgesetzt. Hiebei zeigte sich, daß bei sonst gleichen Bedingungen (das Gefäß aus Quarzglas war nahezu gleich dimensioniert wie das zu den Parallelversuchen genommene Glasgefäß) dem Entladungsgefäß aus Quarz eine bedeutende Mehrwirkung gegenüber dem aus Glas gefertigten zukam, wie dies aus den folgenden Versuchen ersichtlich ist.

| | Glas | Quarz | Mehrwirkung des Quarzes |
|---|---|---|---|
| 1. | 0·06 | 0·40 | 6·6 |
| 2. | 0·04 | 0·22 | 5·5 |

Bei 1 wurde Gefäß Nr. 1, bei Versuch 2 Nr. 3 verwendet.

Es bilden sich demnach im Quarzgefäß unter sonst gleichen Bedingungen 5·5- bis 6·5mal mehr Benzolchloride als im Glasgefäß. Diese Mehrwirkung des Quarzgefäßes gegenüber dem Glasgefäß konnte seine Erklärung nur in der Tatsache finden, daß Quarz für ultraviolette Strahlen weitaus durchlässiger ist wie Glas. Daraus würde folgen, daß die chemisch wirksamsten Strahlen im Ultraviolett zu suchen sind. Diese aber konnten dem das Quarzgefäß treffenden Tageslicht entstammen.

Der Versuch wurde daher in der Dunkelkammer wiederholt und auch hier, also unter Abschluß von Licht, wurde eine Mehrwirkung des Quarzes gegenüber dem Glase beobachtet.

| Glas | Quarz | Mehrwirkung des Quarzes[1] |
|---|---|---|
| 0·009 | 0·064 | 7 |

[1] Dieser Versuch wurde in Gefäß Nr. 3 ausgeführt.

Diese Mehrwirkung des Quarzes bei Abschluß von Licht läßt es gerechtfertigt erscheinen, daß die durch die stille elektrische Entladung gebildeten und chemisch wirksamen Strahlen im Ultraviolett zu suchen sind, so daß die Wirkung der Entladung eine photochemische wäre.

Die bedeutende Mehrwirkung des Quarzes bei den in Gegenwart von Licht vorgenommenen Versuchen zeigt, daß trotz der Umhüllung des Entladungsgefäßes mit einem dünnen Becherglas und verdünnter Schwefelsäure doch ultraviolette Strahlen zutreten konnten.

Wenn man hingegen Chlor allein der Entladung bei gewöhnlicher Belichtung aussetzt und in hinter dem Entladungsgefäß im Dunkeln befindliches Benzol einleitet, so ergibt sich keine Mehrwirkung des Quarzes gegenüber dem Glase.

In allen Fällen wurden auch hier nur 0·05 *g* Benzolchloride erhalten, gleichgültig, ob im Quarzgefäß oder Glasgefäß entladen wurde.

Ebenso ist keine Mehrwirkung des Quarzes zu beobachten, wenn Chlor allein bei Abschluß von Licht entladen wird.

Da die Mehrwirkung des Quarzes nur bei Gegenwart von Benzol beobachtet wird, so hat es den Anschein, daß bei der Entladung von Chlor allein das in Verwendung gestandene Glas jene Mengen chemisch wirksamer Strahlen durchließ, welche zur Bildung des Gleichgewichtes

$$Cl_2 \rightleftarrows k.\,Cl \text{ aktiv}$$

genügten. Eine Mehrwirkung des Quarzes wird also nur dort eintreten können, wo das gebildete aktive Chlor sofort wieder weggenommen wird, wie dies z. B. der Fall ist, wenn sich im Entladungsgefäß gleichzeitig Benzol befindet.

Wenn die erhöhte Reaktionsfähigkeit des Chlors in Gegenwart von Benzol den ultravioletten Strahlen zuzuschreiben ist, so müßte auch eine Mehrwirkung des Tageslichtes auf ein in Quarz befindliches Gemenge von Chlor und Benzol gegenüber einem im Glase befindlichen stattfinden.

Ich konnte tatsächlich im Falle Benzol-Chlor eine solche Mehrwirkung beobachten, wobei Chlor kontinuierlich durch das Benzol strich. Es war interessant zu beobachten, daß die

Reaktion in den hinter einem Glasfenster befindlichen Gefäßen zunächst sehr langsam verlief, daß sie aber beim Öffnen des Fensters im Quarzgefäß in einem Falle so stark wurde, daß das Benzol zum Sieden kam, während die Temperatur im Glasgefäß sich kaum merklich steigerte. Sowohl im Glas- als auch im Quarzgefäße bemerkte man zunächst die Bildung weißer Nebel — wahrscheinlich Benzolhexachlorid —, dann die Ausscheidung von Kristallen.

In der Literatur findet sich die Angabe, daß das Produkt der Einwirkung von Chlor auf Benzol im Sonnenlichte Benzolhexachlorid ist. Die hier erhaltenen Kristalle erwiesen sich jedoch nicht als einheitlich. Der größte Teil derselben ist wohl Benzolhexachlorid, doch sind daneben nicht unbeträchtliche Mengen von Substitutionsprodukten (beziehungsweise Substitutions- und Additionsprodukten) vorhanden. Eine Trennung derselben stieß auf zu große Schwierigkeiten. Da sich ergab, daß auch bei abgeschwächter Belichtung Salzsäure gebildet wird, müssen Substitutionsprodukte entstanden sein.

Diese Mehrwirkung des Quarzes bei der gewöhnlichen Belichtung macht es wahrscheinlich, daß das Maximum der chemisch wirksamen Strahlen im Ultraviolett liegt. Die bisherigen Untersuchungen über die Einwirkung des Sonnenlichtes auf Chlor ergaben, daß das Maximum der Wirkung nicht durch die ultravioletten Strahlen hervorgebracht wird. So zeigten Bunsen und Roscoe[1] beim Chlorknallgas, daß mehrere Maxima vorliegen, und zwar bei $^1/_5\,GH$ bis $H$ und bei der Linie $I$ des Spektrums. Sie fanden ferner, daß die Wirkung nach dem roten Ende des Spektrums hin rascher und regelmäßiger abnimmt als nach dem ultravioletten Ende hin. Morren[2] und Gernez[3] zeigten, daß das aus dem Chlor austretende Licht keine blauen Strahlen mehr enthält. Schramm[4] erhielt ähnliche Ergebnisse wie Bunsen und Roscoe bei der Einwirkung des Sonnenlichtes auf Gemenge von Brom und Toluol, Brom und Äthyl-

---

[1] Pogg. Annalen, *108*, 270.
[2] C. r., *1869*, 376.
[3] C. r., *1872*, 660.
[4] Monatshefte für Chemie, *1887*, 300.

benzol etc. Wenn auch die Zerlegung des Lichtes bei diesen Versuchen mit Quarzprismen ausgeführt wurde, so war immerhin das Chlor-, beziehungsweise Bromgemenge in Glasgefäßen, welche die ultravioletten Strahlen teilweise absorbieren, der Belichtung ausgesetzt.

Ich habe daher auch einen Versuch gemacht, ein Chlorbenzolgemenge mit einer Quecksilberquarzlampe zu belichten und auch hier zeigte sich, daß die Reaktion im Quarzgefäß eine weitaus intensivere ist als im Glasgefäß.

Aus den in dieser Arbeit angeführten Versuchen ergibt sich zunächst, daß ein prinzipieller Unterschied zwischen der Wirkung solchen Chlors gemacht werden muß, das durch die gleichzeitige Einwirkung der stillen elektrischen Entladung und des Lichtes aktiv wird und seine Aktivität behält und solchen Chlors, das erst dann reaktionsfähig wird, wenn es mit dem zu reagierenden Stoffe der Lichtwirkung ausgesetzt wird.

Es scheint, daß sowohl Entladung allein als auch Licht allein eine wenn auch nur geringe Aktivität erzeugt.[1] Eine vielfach größere Menge aktiven Chlors erhält man erst durch die gleichzeitige Einwirkung beider Faktoren. Der Fall wäre dann so aufzufassen, daß die Elektrizität das Licht oder umgekehrt das Licht die Elektrizität katalytisch beeinflußt oder auch so, daß Licht allein und Entladung allein Katalysatoren wären, welche gemeinsam eine multiple Wirkung ausüben.

Ob nun das durch die Anwesenheit des Lichtes und der Entladung entstandene aktive Chlor eine neue Modifikation desselben darstellt, läßt sich auf Grund der bisherigen Versuche nicht entscheiden. Es ist möglich, daß das so dargestellte aktive Chlor eine dem Ozon analoge Modifikation des Chlors ist, worüber wohl in erster Linie die Kenntnis der physikalischen Konstanten Aufschluß geben würde. Es ist aber auch möglich, daß die Aktivität des entladenen und belichteten Chlors auf der Bildung von Zwischenkörpern beruht, wofür die Erhöhung der Aktivität durch die Gegenwart geringer Menge Feuchtigkeit spricht. Ich gedenke, die Einwirkung entladenen

---

[1] Nach Burgess und Chapmann, Proceed. Chem. Soc., *20*, 52 und Mellor, C. B., 1904, II, 290.



Chlors auch auf andere Körper auszudehnen, um einen Einblick in das Wesen der Aktivität zu erhalten.

Herr B. Larsen hat mich bei der Ausführung der Versuche in dankenswerter Weise unterstützt.

---

Am Schlusse dieser Mitteilung gebe ich eine Zusammenfassung der gewonnenen Resultate.

1. Durch die gleichzeitige Einwirkung der stillen elektrischen Entladung und des ultravioletten Lichtes auf Chlor entsteht aktives Chlor.

2. Diese Aktivität des Chlors wird stark vermindert, wenn einer dieser Faktoren, Licht oder Entladung, wegfällt.

3. Der Grad der Aktivität ist von der Größe des Dielektrikums und von der Trocknung abhängig.

4. Das entladene Chlor behält seine Aktivität bei gewöhnlicher Temperatur auch auf lange Strecken.

5. Die Aktivität geht durch Erhitzen oder durch Berührung mit Wasser verloren.

6. Die Frage, ob das durch die gleichzeitige Einwirkung der stillen elektrischen Entladung und des Lichtes gebildete aktive Chlor eine neue Modifikation desselben darstellt, oder ob die Aktivität auf der Bildung von Zwischenkörpern beruht, ist noch zu entscheiden.

7. Das Maximum der Wirkung des Tageslichtes auf ein Gemenge von Chlor und Benzol liegt im Ultraviolett.

---

# Über Lösungs- und Verdünnungswärmen

von

**Rudolf Wegscheider,**

k. M. k. Akad.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

**(Vorgelegt in der Sitzung am 30. März 1905.)**

Für die thermodynamische Behandlung gewisser heterogener Gleichgewichte sind die sogenannten differenziellen oder infinitesimalen Lösungs- und Verdünnungswärmen (Wärmetönungen, die bei Zusatz eines Mols des gelösten Körpers beziehungsweise des Lösungsmittels zu einer unendlichen Menge einer Lösung von gegebener Konzentration[1] auftreten) von Wichtigkeit. Diese Größen sind ihrer Natur nach einer direkten Bestimmung nicht zugänglich, da dies die Beobachtung unendlich kleiner Temperaturänderungen erfordern würde.[2] Daher ist ihre Berechnung aus den beobachteten Lösungs- und Verdünnungswärmen von Wichtigkeit. Nun haben zwar Ed. v. Stackelberg[3] und van Laar[4] für die

---

[1] Gewöhnlich beschränkt man den Begriff der differenziellen Lösungswärme auf die gesättigten Lösungen. Da aber beim Zerfalle von Doppelsalzen mit Wasser zu einer unlöslichen Komponente und zu einer für die zweite Komponente ungesättigten Lösung ähnliche Probleme auftauchen, halte ich die allgemeinere Fassung für zweckmäßiger.

[2] Auch die Präzipitationswärme (vergl. Ostwald, Lehrbuch der allg. Chemie, 2. Aufl., II², 801, Anm.; H. Goldschmidt und van Marseveen, Zeitschr. für physik. Chemie, *25*, 96 [1898]) ist kein Maß dafür. Denn hiebei beobachtet man nicht die Ausscheidung des gelösten Körpers aus gesättigter Lösung von unveränderlicher Konzentration, sondern aus einer Lösung, die anfangs übersättigt ist und schließlich zur Sättigungskonzentration herabsinkt.

[3] Zeitschr. für physik. Chemie, *26*, 533 (1898).

[4] Lehrbuch der math. Chemie, p. 86 (Leipzig, Barth, 1901).

Beziehungen der verschiedenen Lösungs- und Verdünnungswärmen zueinander Formeln gegeben, die aber für die praktisch vorkommenden Fälle in der Regel nicht ohne Umformung anwendbar sind; v. Stackelberg hat auch selbst nicht nach seinen Formeln gerechnet, sondern sich mit einer annähernden Extrapolation begnügt. Daher schien es mir nicht überflüssig, die Frage neuerdings zu bearbeiten. Im nachfolgenden gebe ich Formeln, welche die verschiedenen Lösungs- und Verdünnungswärmen ineinander umzurechnen gestatten.

## I. Bezeichnungen und Definitionen.

Es sei $A$ die Formel des gelösten Stoffes, $B$ die Formel des Lösungsmittels. Dann sind die in Betracht kommenden Wärmetönungen durch folgende thermochemische Gleichungen definiert:

Die gewöhnliche Lösungswärme ($L_n$) durch

$$A + nB = (A + nB) + L_n. \qquad \text{I)}$$

Die Lösungswärme in einer Lösung ($L_{m,n}$) durch

$$A + m(A + nB) = (m+1)\left(A + \frac{mn}{m+1}B\right) + L_{m,n}. \qquad \text{II)}$$

Die infinitesimale Lösungswärme ($L_{\infty,n}$) durch

$$A + \infty(A + nB) = \infty(A + nB) + L_{\infty,n}. \qquad \text{III)}$$

Die Verdünnungswärme ($V_{n,o}$) durch

$$(A + nB) + oB = [A + (n + o)B] + V_{n,o}. \qquad \text{IV)}$$

Die infinitesimale Verdünnungswärme ($V_{\infty,n}$) durch

$$\infty(A + nB) + B = \infty(A + nB) + V_{\infty,n}. \qquad \text{V)}$$

Ferner soll gesetzt werden

$$L_n = F(n), \qquad \text{VI)}$$

wo $F$ eine Funktion ist, deren Form willkürlich (entsprechend dem Bedürfnisse der Darstellung der Versuche) gewählt werden kann und deren Konstanten aus den Versuchen zu bestimmen sind.

## II. Beziehungen zwischen den Lösungs- und Verdünnungswärmen.

Nach I) ist

$$mA+mnB = m(A+nB)+mL_n$$

und

$$(m+1)A+(m+1)\frac{mn}{m+1}B =$$
$$= (m+1)\left(A+\frac{mn}{m+1}B\right)+(m+1)L_{\frac{mn}{m+1}}.$$

Zieht man die erste Gleichung von der zweiten ab, so folgt mit Rücksicht auf VI)

$$L_{m,n} = (m+1)L_{\frac{mn}{m+1}} - mL_n =$$
$$= (m+1)F\left(\frac{mn}{m+1}\right) - mF(n). \qquad 1)^{1}$$

Nach dieser Formel können z. B. die Lösungswärmen von $H_2SO_4$ in verdünnten Schwefelsäuren berechnet werden, da Pfaundler und Thomsen Formeln für die Abhängigkeit des $L_n$ von $n$ gegeben haben.[2]

Setzt man in Gleichung 1) $m = \infty$, so erhält man eine Formel für die infinitesimale Lösungswärme. Beachtet man, daß

$$L_{\frac{mn}{m+1}} = F\left(\frac{mn}{m+1}\right) = F\left(\frac{n}{1+\frac{1}{m}}\right)$$

ist, so kann man $L_{\frac{mn}{m+1}}$ als Funktion von $\frac{1}{m}$ auffassen. Die Entwicklung nach der Maclaurin'schen Reihe gibt

$$F\left(\frac{mn}{m+1}\right) = F(n) - \frac{n}{m}\frac{dF(n)}{dn} + \frac{n^2}{2m^2}\frac{d^2F(n)}{dn^2} + \ldots$$

---

[1] Die Gleichung ist identisch mit der dritten der Gleichungen 95) in van Laar, Math. Chemie, p. 86. In der v. Stackelberg'schen Bezeichnungsweise würde die Formel lauten $\Lambda_{\nu_1\nu_2} = \nu_2 L_{\frac{100}{\nu_2}} - \nu_1 L_{\frac{100}{\nu_1}}$ und könnte aus der von ihm gegebenen Beziehung II (p. 533) durch Einführung seiner Beziehung I abgeleitet werden.

[2] Siehe Ostwald, Lehrbuch der allg. Chemie, 2. Aufl., II[1], 125.

Daraus folgt

$$L_{m,n} = L_n - n\frac{dL_n}{dn} + \frac{1}{m}\left(\frac{n^2}{2}\cdot\frac{d^2L_n}{dn^2} - n\frac{dL_n}{dn}\right) + \ldots$$

Für $m = \infty$ geht diese Gleichung über in

$$L_{\infty,n} = L_n - n\frac{dL_n}{dn} = F(n) - n\frac{dF(n)}{dn}. \qquad 2)^1$$

Beispielsweise ist, wenn man mit Pfaundler $L_n = \frac{n}{n+1\cdot588} \times 17920$ cal setzt, die Lösungswärme eines Mols $H_2SO_4$ in unendlichen Mengen der Gemische $H_2SO_4.H_2O$, $H_2SO_4.3\,H_2O$, $H_2SO_4.5\,H_2O$ der Reihe nach 2675, 7650, 10320 cal.

Bekanntlich ist ferner

$$V_{n,o} = L_{n+o} - L_n = F(n+o) - F(n). \qquad 3)$$

Nach IV) und V) ist $V_{\infty,n} = \lim_{o=0} \frac{1}{o} V_{n,o}$. Führt man Gleichung 3) ein und berücksichtigt, daß nach dem Taylorschen Lehrsatze $L_{n+o} = L_n + o\frac{dL_n}{dn} + \frac{o^2}{1.2}\cdot\frac{d^2L_n}{dn^2} + \ldots$ ist, so folgt

$$V_{\infty,n} = \frac{dL_n}{dn} = \frac{dF(n)}{dn}. \qquad 4)$$

## III. Berechnung von Lösungs- und Verdünnungswärmen.

Durch die Gleichungen VI), 1), 2), 3), 4) sind sämtliche für Lösungen in Betracht kommenden Wärmetönungen (gewöhnliche und infinitesimale Lösungswärmen, Lösungswärme in Lösungen, gewöhnliche und infinitesimale Verdünnungs-

[1] Diese Gleichung ist im wesentlichen identisch mit der Gleichung 5) v. Stackelberg's und ebenso mit der ersten der Gleichungen 95) van Laar's. Nur ist die in den erwähnten Gleichungen vorkommende infinitesimale Verdünnungswärme durch $\frac{dL_n}{dn}$ ersetzt. Diese beiden Größen sind identisch, wie die nachfolgende Ableitung meiner Gleichung 4) zeigt; vergl. übrigens dazu die Gleichung 3) v. Stackelberg's.

wärmen) als Funktionen von $F(n)$ dargestellt. Es ist daher die Kenntnis von $F(n)$ ausreichend, um beliebige dieser Größen zu berechnen.

$F(n)$ ermittelt man, indem man eine geeignete Form dieser Funktion willkürlich wählt und die darin auftretenden Konstanten aus Beobachtungen berechnet. Hiezu können sowohl Lösungswärmen im Lösungsmittel oder in Lösung als auch Verdünnungswärmen dienen. Nur ist zu beachten, daß von $n$ unabhängige Glieder der Funktion $F$ aus Verdünnungswärmen allein nicht berechnet werden können, da sie aus den Formeln 3) und 4) herausfallen. Wenn man daher für $F$ eine Form wählt, die ein von $n$ unabhängiges Glied enthält, so können Lösungswärmen aus Verdünnungswärmen allein nicht berechnet werden; es muß vielmehr mindestens eine Lösungswärme aus Versuchen bekannt sein.

Ich gebe im folgenden die Formeln für zwei besondere Formen von $F$.

### 1. $F(n)$ als Potenzreihe.

Man setze

$$F(n) = a + \frac{b}{n} + \frac{c}{n^2} + \ldots + \frac{k}{n^\sigma} + \ldots = L_n. \qquad 5)$$

Dann gehen die Gleichungen 1) bis 4) über in

$$L_{m,n} = a + \frac{2m+1}{mn} b + \\ + \frac{(m+1)^3 - m^3}{m^2 n^2} c + \ldots + \frac{(m+1)^{\sigma+1} - m^{\sigma+1}}{m^\sigma n^\sigma} k + \ldots \qquad 6)$$

$$L_{\infty,n} = a + \frac{2b}{n} + \frac{3c}{n^2} + \ldots + \frac{(\sigma+1)k}{n^\sigma} + \ldots \qquad 7)$$

$$V_{n,o} = -\frac{o}{n(n+o)} b - \\ - \frac{o(2n+o)}{n^2(n+o)^2} c - \ldots - \left[\frac{1}{n^\sigma} - \frac{1}{(n+o)^\sigma}\right] k - \ldots [1] \qquad 8)$$

$$V_{\infty,n} = -\frac{b}{n^2} - \frac{2c}{n^3} - \ldots - \frac{\sigma k}{n^{\sigma+1}} - \ldots \qquad 9)$$

[1] Die Klammer ist durch $o$ teilbar, da beim Bringen auf gemeinschaftlichen Nenner im Zähler $n^\sigma$ herausfällt und alle andern Glieder den Faktor $o$ enthalten.

Setzt man beliebige Beobachtungsdaten in die Gleichungen 5), 6) und 8) ein, so kann man die Koeffizienten $a, b, c, \ldots$ (eventuell nach der Methode der kleinsten Quadrate) berechnen. Die Formel 8) liefert (entsprechend dem früher Gesagten) keinen Wert von $a$. $a$ bedeutet, wie aus Gleichung 5) hervorgeht, die Lösungswärme in einer unendlichen Menge des Lösungsmittels.

Die vorstehenden Formeln sind der Natur der Sache nach Interpolationsformeln und sind daher mit jener Vorsicht zu gebrauchen, die in solchen Fällen immer nötig ist. Das gilt insbesondere für die Berechnung von $L_{\infty, n}$ und $V_{\infty, n}$, da dies immer eine Extrapolation bildet, ferner bei der Berechnung von Wärmetönungen, bei denen konzentriertere Lösungen ins Spiel kommen als die zur Ermittlung von $F(n)$ verwendeten.

Insbesondere wird die Genauigkeit nicht dadurch erhöht, daß man $F(n)$ durch mehr Glieder ausdrückt, als zur Darstellung der Versuche unbedingt erforderlich ist. Die Konstanten jener Glieder, die zur Darstellung der Versuche nicht notwendig sind, weil die betreffenden Glieder für die vorliegenden Versuche nur einen kleinen, die Versuchsfehler nicht überschreitenden Wert haben, können naturgemäß beträchtlich geändert werden, ohne daß die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung wesentlich darunter leidet. Verwendet man dann eine derartige Formel zur Berechnung einer andern Lösungs- oder Verdünnungswärme, die wegen Kleinheit des betreffenden $n$ u. s. w. von der fraglichen Konstante stark beeinflußt wird, so sind die errechneten Werte reine Zufallswerte. Das gilt natürlich auch für die Formel mit möglichst wenig Konstanten; denn in diesem Falle hat man die Konstanten der höheren Glieder willkürlich gleich Null gesetzt. Mit Zuverlässigkeit wird man solche Formeln nur zur Berechnung von Wärmetönungen verwenden können, welche durch die höheren Glieder in ebenso geringem Maße beeinflußt werden wie die der Formel zu Grunde liegenden Beobachtungen.

Aus dem Bau der Formeln ergibt sich, daß für die Ermittlung der Werte der Koeffizienten $b, c, \ldots k, \ldots$ und daher auch für die Berechnung nicht experimentell bestimmter Wärme-

tönungen bei gleichem $n$ und gleicher Genauigkeit der Versuche die Lösungswärmen in Lösung am geeignetsten sind; dementsprechend hat bereits v. Stackelberg[1] hervorgehoben, daß man aus ihnen die infinitesimalen Lösungswärmen am genauesten erhalten könne. Weniger geeignet sind (bei gleicher Genauigkeit der Versuche) Lösungswärmen im Lösungsmittel, noch weniger Verdünnungswärmen. Man hat nämlich

$$\delta k = \frac{n^\sigma}{1+\sigma+\frac{\sigma(\sigma+1)}{2m}+\ldots}\,\delta L_{m,n}; \quad \delta k = n^\sigma \delta L_n;$$

$$\delta k = \frac{n^\sigma}{1-\frac{1}{\left(1+\frac{o}{n}\right)^\sigma}}\,\delta V_{n,o}.$$

Man sieht wohl, daß die Koeffizienten, mit denen die Versuchsfehler multipliziert sind, für gleiche $n$ in der angegebenen Reihenfolge zunehmen, und zwar um so mehr, je größer $\sigma$ ist.

Diese Formeln lassen zugleich erkennen, daß $k$ am genauesten berechnet werden kann aus Versuchen mit kleinem $n$ und $m$ und großem $o$, also aus Beobachtungen über die Bildung konzentrierter Lösungen und über die Verdünnung konzentrierter Lösungen mit viel Lösungsmittel (immer gleiche absolute Genauigkeit der Versuche vorausgesetzt, was gerade in den theoretisch günstigsten Fällen schwer erreichbar ist).

Umgekehrt haben die Fehler der in $F$ vorkommenden Konstanten $b, c, \ldots$ den geringsten Einfluß auf den absoluten Wert bei der Berechnung von Lösungswärmen, die bei der Herstellung verdünnter Lösungen auftreten, ferner bei der Berechnung der Verdünnungswärme verdünnter Lösungen mit wenig Lösungsmittel. Für den prozentischen Fehler braucht das allerdings nicht zu gelten.

Es mag noch erwähnt werden, daß mit Hilfe der Formeln auch die Maxima und Minima der Wärmetönungen berechnet

[1] A. a. O., p. 535.



werden können. Die $n$-Werte, bei denen sie eintreten, sind durch folgende Gleichungen bestimmt:

Für $L_n$ durch

$$b + \frac{2c}{n} + \ldots + \frac{\sigma k}{n^{\sigma-1}} + \ldots = 0 \qquad 10)$$

Für $L_{\infty,n}$ und $V_{\infty,n}$ durch

$$2b + \frac{6c}{n} + \ldots + \frac{\sigma(\sigma+1)k}{n^{\sigma-1}} + \ldots = 0. \qquad 11)$$

Ob die so errechneten Maxima und Minima eine reelle Bedeutung haben, bleibt allerdings zweifelhaft, besonders wenn sie in das Gebiet der konzentrierten Lösungen fallen. Es wird im nachfolgenden noch darauf hinzuweisen sein, daß die hier besprochene Form von $F(n)$ für konzentrierte Lösungen wenig geeignet ist.

## 2. Form von $F(n)$ nach Thomsen und Pfaundler.

Setzt man

$$F(n) = L_n = \frac{n}{n+a}\, b, \qquad 12)$$

so erhält man

$$L_{m,n} = \frac{mn^2 b}{(mn+ma+a)(n+a)} \qquad 13)$$

$$L_{\infty,n} = \frac{n^2 b}{(n+a)^2} \qquad 14)$$

$$V_{n,o} = \frac{oab}{(n+a+o)(n+a)} \qquad 15)$$

$$V_{\infty,n} = \frac{ab}{(n+a)^2}. \qquad 16)$$

In Formel 12) bedeutet $b$ die Lösungswärme in einer unendlichen Menge des Lösungsmittels.

Für konzentrierte Lösungen ist die Form 12) offenbar geeigneter als 5); das geht aus der Betrachtung des Grenzfalles $n = 0$ hervor. Ist der gelöste Körper flüssig, so muß $L_n$ für $n = 0$ offenbar Null werden. Ist er dagegen fest, so wird

man erwarten dürfen, daß für $n = 0$ $L_n$ in die negativ genommene Schmelzwärme übergeht. Nun gibt 5) für $n = 0$ $L_n = \infty$ und kann daher die Erscheinungen in ganz konzentrierten Lösungen unmöglich richtig wiedergeben. Dagegen gibt 12) für $n = 0$ $L_n = 0$. Die Anwendung dieser Form auf Lösungen von Flüssigkeiten in Flüssigkeiten unterliegt daher keinen Bedenken. Für Lösungen von festen Körpern in Flüssigkeiten kann sie unschwer geeignet gemacht werden, indem man setzt

$$F(n) = A + \frac{a}{n+a} b. \tag{17}$$

Leider ist aber die Form 12) oft nicht ausreichend, um die Versuche darzustellen. Auch durch die Erweiterung zur Form 17) wird die Anpassungsfähigkeit der Formel an die Beobachtungen nicht erheblich gesteigert; das geht schon daraus hervor, daß die Konstante $A$ aus den Formeln für die Verdünnungswärmen herausfällt.

Eine Erhöhung der Anpassungsfähigkeit unter Bewahrung der Vorzüge der Formel 17) würde erreicht werden, wenn man setzt

$$F(n) = a + \frac{b}{1 + \frac{c}{n} + \frac{d}{n^2} + \ldots}. \tag{18}$$

Allein eine derartige Formel ist, selbst wenn man die Reihe mit $\frac{d}{n^2}$ abbricht, für das Zahlenrechnen so unbequem, daß sie praktisch kaum in Betracht kommt.

## IV. Beispiele.

### 1. $Na_2CO_3$.

Thomsen[1] gibt folgende (auf wasserfreies Salz bezogene) Wärmetönungen: $L_{400} = +5636$, $V_{30,20} = -556$, $V_{50,50} = -634$, $V_{100,100} = -411 \cdot 5$ cal. Die Form 12) ist zur Darstellung der Versuche unbrauchbar. Die Methode der kleinsten Quadrate gibt

[1] Thermochemische Untersuchungen, III, 106, 125 (Leipzig, Barth, 1883).

$$F(n) = \frac{n}{n - 6 \cdot 498} \cdot 5548. \qquad \alpha)$$

Die Ergebnisse der Rückrechnung mit dieser Formel sind in der nachfolgenden Zusammenstellung enthalten.

Nach Form 5) habe ich eine drei- und eine vierkonstantige Formel berechnet; sie lauten

$$F(n) = 5406 + \frac{94308}{n} - \frac{991273 \cdot 5}{n^2} \qquad \beta)$$

$$F(n) = 5390 + \frac{101737}{n} - \frac{1313721}{n^2} + \frac{1534884}{n^3}. \qquad \gamma)$$

Formel γ) gibt die Beobachtungen naturgemäß genau wieder. Das Verhalten der beiden andern Formeln ergibt sich aus folgender Rückrechnung:

| | $L_{400}$ | $V_{30,\,20}$ | $V_{50,\,50}$ | $V_{100,\,100}$ |
|---|---|---|---|---|
| Gefunden .......... | 5636 | — 556 | — 634 | — 411·5 |
| Berechnet nach α) ... | 5640 | — 705 | — 443 | — 199·2 |
| » » β) ... | 5636 | — 553 | — 646 | — 397·3 |
| Differenz nach α) .... | — 4 | + 149 | — 191 | — 212 |
| » » β) .... | 0 | — 3 | + 12 | — 14 |

Nachdem somit nicht nur die Formel γ), sondern auch β) brauchbar ist, habe ich nach beiden einige infinitesimale Lösungs- und Verdünnungswärmen ausgerechnet, deren Kenntnis mir zum Teil aus Anlaß einer andern Arbeit wünschenswert war. Die Formel β) gibt ein Maximum (beziehungsweise Minimum) für $n = 31 \cdot 5$, die Formel γ) für $n = 36 \cdot 24$.

| $n$ | 23·85 | 28·34 | 31·5 | 36·24 | 51·28 | 400 | ∞ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $L_{\infty,n}$ nach β) | +8090 | +8360 | +8460 | +8350 | +7950 | +5860 | +5406 |
| $L_{\infty,n}$ nach γ) | +7440 | +7930 | — | +8130 | +7900 | +5870 | +5390 |
| $V_{\infty,n}$ nach β) | —20 | —30 | —32 | —30 | —21 | —0·6 | 0 |
| $V_{\infty,n}$ nach γ) | + 0·6 | —18 | —23 | —25 | —20 | —0·6 | 0 |

Das vierte Glied der Formel γ) ist ziemlich unzuverlässig. Den größten Einfluß hat darauf $V_{30,\,20}$. Für diese Größe macht

das vierte Glied der Formel $\gamma$) etwa 44 cal. aus. Ist diese Verdünnungswärme um 10 cal. falsch,[1] so ist auch der vierte Koeffizient um etwa ein Viertel seines Wertes falsch. Da nun der Einfluß des vierten Gliedes auf $L_{\infty,20}$ nahezu 800 cal. beträgt, ergibt sich hieraus eine Unsicherheit von nahezu 200 cal. Die Abweichungen zwischen den nach $\beta$) und $\gamma$) berechneten infinitesimalen Lösungswärmen für konzentrierte Lösungen sind allerdings erheblich größer.

Immerhin stimmen die nach $\beta$) und $\gamma$) berechneten infinitesimalen Lösungswärmen in roher Annäherung überein und zeigen einen ähnlichen Gang. In Ermangelung von etwas Besserem wird man sie daher immerhin benützen und daher die nach $\gamma$) erhaltenen Werte bevorzugen dürfen. Aber die Möglichkeit kann nicht ausgeschlossen werden, daß Beobachtungen an konzentrierten Lösungen erheblich andere Formeln und daher auch andere Werte der infinitesimalen Lösungswärmen geben würden.

### 2. $KClO_3$.

Aus den Messungen von v. Stackelberg[2] folgt

$$F(n) = -10502 \cdot 5 + \frac{76440}{n} + \frac{198000}{n^2} \qquad \delta)$$

oder

$$F(n) = -10524 + \frac{85500}{n}. \qquad \varepsilon)$$

Beide Formeln stellen die Beobachtungen gut dar:

Lösungswärmen von 1 Mol $KClO_3$ in ($x\,KClO_3 + 500\,H_2O$).

| Für $x =$ | 0 | 1 | 2 | 3 |
|---|---|---|---|---|
| Gefunden | —10335 | —10025 | —9695 | —9305 |
| Berechnet nach $\delta$) | —10346 | —10022 | —9678 | —9314 |
| Differenz | +11 | —3 | —17 | +9 |
| Berechnet nach $\varepsilon$) | —10353 | —10011 | —9669 | —9327 |
| Differenz | +18 | —14 | —26 | +22 |

[1] Thomsen gibt für diese Größe keine Doppelbestimmung. Bei den beiden andern Verdünnungswärmen betragen die Unterschiede der Doppelbestimmungen 12 und 1 cal.

[2] Zeitschr. für physik. Chemie, *26*, 541 (1898).

Für die infinitesimalen Lösungswärmen $L_{\infty,n}$ ergibt sich

| $n =$ | 100 | 109·9 | 200 | 500 | 1000 | $\infty$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| nach δ) .... | —8730 | —8914 | —9680 | —10190 | —10350 | —10500 |
| nach ε) .... | —8810 | —8970 | —9670 | —10180 | —10350 | —10520 |

Die Übereinstimmung der nach beiden Formeln gerechneten Werte ist ziemlich befriedigend (auch für die konzentriertesten in Betracht kommenden Lösungen) und ist geeignet, Zutrauen zu den Ergebnissen zu erwecken. v. Stackelberg gibt als infinitesimale Lösungswärme für $n = 109 \cdot 9$ (Stackelberg's $\sigma = 0 \cdot 91$) —9170 cal; die Abweichung von den hier berechneten Zahlen beruht wohl darauf, daß auch das von ihm eingeschlagene Extrapolationsverfahren naturgemäß nicht frei von Willkür ist.

3. $NaNO_3$.

Hier liegen sowohl Beobachtungen von Thomsen[1] als von v. Stackelberg[2] vor. Ich habe sowohl beide Beobachtungsreihen gesondert als auch zusammen berechnet.

Aus den Beobachtungen von Thomsen ($L_{200} = -5030$, $V_{6,19} = -1131$, $V_{25,25} = -513$, $V_{50,50} = -286$, $V_{100,100} = -166$) berechnet sich

$$F(n) = -5190 + \frac{32528}{n} - \frac{114210}{n^2} \qquad \zeta)$$

oder

$$F(n) = -5196 \cdot 5 + \frac{34055 \cdot 8}{n} - \frac{150913 \cdot 9}{n^2} + \frac{167909 \cdot 9}{n^3}. \qquad \eta)$$

Die Beobachtungen von v. Stackelberg ergeben

$$F(n) = -5118 + \frac{22740}{n} - \frac{60816}{n^2} \qquad \vartheta)$$

oder

$$F(n) = -5193 \cdot 4 + \frac{30027 \cdot 8}{n} - \frac{147708}{n^2} + \frac{273440}{n^3}. \qquad \iota)^{3}$$

[1] Thermochemische Untersuchungen, III, 97.

[2] Zeitschr. für physik. Chemie, *26*, 545 (1898).

[3] Bei dieser Formel wäre noch eine merklich bessere Annäherung möglich.

Inwieweit diese Formeln die Beobachtungen darstellen, zeigt folgende Zusammenstellung:

| | $L_{200}$ | $V_{6,19}$ | $V_{25,25}$ | $V_{50,50}$ | $V_{100,100}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Gefunden von Thomsen ... | —5030 | —1131 | —513 | —286 | —166 |
| Berechnet nach $\zeta$.......... | —5030 | —1132 | —513 | —291 | —154 |
| Differenz ................. | 0 | + 1 | 0 | + 5 | — 12 |
| Berechnet nach $\eta$.......... | —5030 | —1131 | —509 | —296 | —159 |
| Differenz ................. | 0 | 0 | — 4 | + 10 | — 7 |
| Berechnet nach $\vartheta$.......... | —5006 | —1288 | —382 | —209 | —109 |
| Differenz ................. | — 24 | + 157 | —131 | — 77 | — 57 |
| Berechnet nach $\iota$.......... | —5047 | —1185 | —559 | —288 | —147 |
| Differenz ................. | + 17 | + 54 | + 46 | + 2 | — 19 |
| Berechnet nach $\varkappa$[1]......... | —5052 | —1162 | —458 | —273 | —149 |
| Differenz ................. | + 22 | + 31 | — 55 | — 13 | — 17 |

Lösungswärmen von 1 Mol $NaNO_3$ in den angegebenen Lösungsmengen nach v. Stackelberg.

| Lösung | $400 H_2O$ | $NaNO_3 . 400 H_2O$ | $7 NaNO_3 . 200 H_2O$ | $6 NaNO_3 . 50 H_2O$ | $7 NaNO_3 . 50 H_2O$ | $16 NaNO_3 . 100 H_2O$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Gefunden | —5164 | —4958 | —3466 | —2515 | —2430 | —2435 |
| Berechnet nach $\zeta$ | —5109 | —4951 | —3233 | —2535 | —3152 | —3786 |
| Differenz | — 55 | — 7 | — 233 | + 20 | + 722 | +1351 |
| Berechnet nach $\eta$ | —5112 | —4948 | —3244 | —2526 | —2905 | —3269 |
| Differenz | — 52 | — 10 | — 222 | + 11 | + 475 | + 834 |
| Berechnet nach $\vartheta$ | —5062 | —4950 | —3670 | —2295 | —2407 | —2582 |
| Differenz | — 102 | — 8 | + 204 | — 220 | — 23 | + 147 |
| Berechnet nach $\iota$ | —5119 | —4975 | —3507 | —2475 | —2464 | —2435 |
| Differenz | — 45 | + 17 | + 41 | — 40 | + 34 | 0 |
| Berechnet nach $\varkappa$[1] | —5146 | —4975 | —3443 | —2504 | —2477 | —2410 |
| Differenz | — 18 | + 17 | — 23 | — 11 | + 47 | — 25 |

Die Beobachtungen von Thomsen lassen sich schon durch eine dreikonstantige Formel gut wiedergeben, die zahlreicheren Beobachtungen von v. Stackelberg nur durch eine vierkonstantige. Die aus den Beobachtungen von Thomsen

[1] Bezüglich der Formel $\varkappa$ siehe das Folgende.

abgeleiteten Formeln stehen aber mit einem Teile der Beobachtungen v. Stackelberg's in grellem Widerspruche, während die vierkonstantige, aus den Beobachtungen v. Stackelberg's abgeleitete Formel auch die Zahlen Thomsen's ziemlich gut darstellt.

Leitet man aus sämtlichen erwähnten Beobachtungen eine vierkonstantige Formel nach der Methode der kleinsten Quadrate ab, so erhält man

$$F(n) = -5209 \cdot 05 + \frac{32233 \cdot 8}{n} - \frac{171282 \cdot 4}{n^2} + \frac{342258}{n^3}. \qquad \varkappa)$$

Diese Formel bedeutet übrigens gegenüber der Formel ι) nur eine geringe Verbesserung, wie aus den mit ihr gerechneten, ebenfalls in die vorige Tabelle eingesetzten Werten hervorgeht, und gibt bei den Thomsen'schen Verdünnungswärmen Abweichungen, die vielleicht die Versuchsfehler übersteigen.

Für die infinitesimalen Lösungswärmen geben die fünf Formeln folgende Werte:

| $n =$ | 5·537 | 10 | 100 | 1000 | ∞ |
|---|---|---|---|---|---|
| Ber. nach ζ ..... | —4617 | —2111 | —4574 | —5125 | —5190 |
| η ..... | —3706 | —2241 | —4560 | —5129 | —5197 |
| ϑ ..... | —2855 | —2394 | —4681 | —5073 | —5118 |
| ι ..... | —2364 | —2527 | —4636 | —5134 | —5193 |
| ϰ ..... | —2261 | —2532 | —4614 | —5145 | —5209 |

Die nach ζ), η) und ϑ) berechneten Werte kommen nicht in Betracht, da diese Formeln ja die Beobachtungen von v. Stackelberg nicht genügend darstellen; ich habe sie nur hergesetzt, weil die nach ζ) und η) erhaltenen Zahlen zeigen, wie beträchtliche Fehler entstehen können, wenn man aus Beobachtungen, die sich überwiegend auf verdünnte Lösungen beziehen, auf konzentrierte Lösungen Schlüsse zieht. Es sei noch bemerkt, daß nur die Formeln ζ), η) und ϑ), aber nicht ι) und ϰ) Minima der infinitesimalen Lösungswärme (für $n = 8 \cdot 0$ bis $10 \cdot 5$) geben.

Als der beste Ausdruck der Versuche ist (wenn man nicht eine fünfkonstantige Formel rechnen will) die Formel ϰ) zu betrachten. Daß zur genauen Ermittlung der infinitesimalen

Lösungswärme konzentrierter Lösungen zahlreiche Versuche und eine genaue Berechnung nötig sind, geht daraus hervor, daß die aus ι) berechnete infinitesimale Lösungswärme für $n = 5\cdot537$ bereits um $4^1/_2{}^0/_0$ von der aus ϰ) berechneten abweicht, obwohl ι) die Versuche nicht viel schlechter darstellt als ϰ). v. Stackelberg gibt für $n = 5\cdot537$ ($\sigma = 18\cdot06$) die infinitesimale Lösungswärme 2400 cal, was zwar mit der aus ι), aber nicht mit der aus ϰ) berechneten genügend stimmt.

Für die infinitesimalen Verdünnungswärmen gibt die Formel ϰ) folgende Werte:

| $n =$ | 5·537 | 10 | 100 | 1000 |
|---|---|---|---|---|
| $V_{\infty,n}$ .... | —126 | —82 | —3 | 0 |

4. Schlußbemerkung zu den Zahlenbeispielen.

Im ganzen machen es die hier gegebenen Beispiele wahrscheinlich, daß die Ermittlung der infinitesimalen Lösungswärme gesättigter Lösungen aus Beobachtungen an verdünnteren Lösungen immer mit einer nicht ganz unerheblichen Unsicherheit behaftet sein wird. Größere Genauigkeit ist vielleicht zu erzielen, wenn man die Potenzreihe 5) durch eine geeignetere Form der Interpolationsformel ersetzt. Eine wesentlich größere Sicherheit könnte aber erreicht werden, wenn es gelänge, auch Beobachtungen über die Wärmetönung der Kristallisation aus übersättigten Lösungen zu machen. Hiedurch würde das Gebiet der untersuchten konzentrierten Lösungen über die gesättigte Lösung hinaus erweitert werden; es würden also die letzten Glieder der Interpolationsformeln zuverlässiger berechnet werden können und die Berechnung der infinitesimalen Lösungswärmen gesättigter Lösungen nicht mehr mit einer Extrapolation über die konzentrierteste der untersuchten Lösungen hinaus behaftet sein.

## Zusammenfassung.

Es werden Formeln für die Beziehungen zwischen den verschiedenen Lösungs- und Verdünnungswärmen gegeben, welche gestatten, sie aus den als Funktion der Wassermenge dargestellten totalen Lösungswärmen zu berechnen. Diese Funktionen können auch aus Lösungswärmen in Lösung und unter Mitbenützung von Verdünnungswärmen abgeleitet werden.

Die Art der Berechnung und die erzielbare Genauigkeit (insbesondere für die infinitesimalen Lösungswärmen) werden an der Hand spezieller Interpolationsformeln und an einigen Zahlenbeispielen ($Na_2CO_3$, $KClO_3$, $NaNO_3$) erläutert.

---

# Über die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf das aus Propionaldol durch Reduktion entstehende Glykol

von

**Julius Munk.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. März 1905.)

Thalberg[1] hat gezeigt, daß durch Reduktion von Propionaldol mit Aluminiumamalgam das Glykol von der Formel $C_6H_{14}O_2$ entsteht. Auf Veranlassung des Herrn Hofrates Lieben unternahm ich die Untersuchung des Reaktionsverlaufes bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf diesen Körper.

Für die Darstellung des Propionaldehyds, das ich in ziemlich großen Mengen benötigte, wählte ich das von Lieben und Zeisl[2] angegebene Verfahren, die Oxydation des Propylalkohols mit Chromsäuremischung, wobei ich sehr gute Ausbeuten erzielte.

Um zum Aldol zu gelangen, brachte ich nach der Vorschrift von Thalberg gleiche Volumina Aldehyd und konzentrierte Pottaschelösung in ein gut verschließbares Pulverglas und ließ bei Zimmertemperatur stehen. Dabei blieb jedoch das Aldehyd auch nach längerem Stehen unverändert. Erst als

---

1 Monatshefte für Chemie, XIX, p. 154.

2 Ebenda, IV, p. 14.

ich gesättigte Pottaschelösung anwandte, erfolgte die Kondensation, und zwar am besten bei 6 bis 8°. Stieg aber die Temperatur höher, so ging die Reaktion weiter unter Bildung von Methyläthylakroleïn, dessen Anwesenheit schon durch den charakteristischen Geruch konstatiert werden konnte.

Nach ungefähr zweitägigem Schütteln wurde die obere Schicht dick und der Aldehydgeruch war nahezu verschwunden. Nun wurde ausgeäthert, der ätherische Auszug zur Entfernung der Pottasche mit Wasser gewaschen und sodann über entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verjagen des Äthers destillierte das Aldol im Vakuum unter einem Drucke von 14 *mm* bei 84° bei geringer Zersetzung als dicke farblose Flüssigkeit.

Bei der Kondensation erwies es sich als vorteilhaft, dieselbe Pottaschelösung mehrmals zu verwenden, weil dadurch einerseits Verluste vermieden werden, andrerseits die Aldolbildung rascher vor sich geht. Auf diese Weise erlangte ich Ausbeuten von zirka 60%.

Meine Bemühungen, das Aldol als festen Körper zu erhalten, waren trotz Anwendung der verschiedensten Mittel erfolglos.

Die weitaus größte Schwierigkeit bei der Darstellung des Ausgangsmaterials verursachte mir die Reduktion des Aldols zum Glykol.

In die wässerig alkoholische Lösung des Aldols wurde ungefähr das Vierfache der berechneten Menge Aluminiumamalgam eingetragen und so lange stehen gelassen, bis die Wasserstoffentwicklung aufgehört hatte und das Aluminiumblech zerfressen war, wozu mindestens acht Tage erforderlich waren. Hierauf wurde koliert, das Aluminiumhydroxyd abgepreßt und wiederholt mit heißem Alkohol gewaschen. Die erhaltene Flüssigkeit, in der das Aluminiumhydroxyd sehr fein verteilt war, konnte ich auch nach wochenlangem Filtrieren nicht klar erhalten, bis es mir endlich mit Hilfe von Tierkohle gelang, die Tonerde aus der Flüssigkeit zu entfernen. Bei der Destillation im Vakuum ging zuerst Alkohol und Wasser über, sodann das Glykol als dicke farblose Flüssigkeit unter einem Drucke von 14 *mm* bei 100 bis 102°. Unter gewöhnlichem

Druck destilliert es in reinem Zustand ohne Zersetzung bei 214°.

Bevor ich die Einwirkung der Schwefelsäure vornahm, überzeugte ich mich durch eine Verbrennung, daß ich tatsächlich das Glykol $C_6H_{14}O_2$ in Händen hatte.

**Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf das Glykol.**

Die Versuche der Behandlung des Glykols mit Schwefelsäure führte ich folgendermaßen aus: 3 *g* des Glykols wurden in einer Proberöhre mit derselben Menge 50prozentiger Schwefelsäure zusammengebracht und in der Kälte stehen gelassen. Nach einigen Stunden hatte sich ein schwarzbraunes Öl abgeschieden, das nach sorgfältigem Waschen und Trocknen bei der Destillation wenige Tropfen einer terpentinartig riechenden Flüssigkeit gab, auf deren Untersuchung ich wegen der geringen Ausbeute verzichten mußte. Der größere Teil des Glykols war verkohlt. Ich unternahm daher einen weiteren Versuch mit einer verdünnteren Säure.

10 *g* des Glykols wurden mit 20 *g* 20prozentiger Schwefelsäure in ein schwer schmelzbares Glasrohr eingeschlossen und durch 10 Stunden einer Temperatur von 100° ausgesetzt. Nach dem Erkalten zeigte die Reaktionsflüssigkeit zwei Schichten, von denen die untere, größere, schwach gelblich, die obere ein klares, braunes Öl war. Die Röhre zeigte beim Öffnen keinen Druck. Im Scheidetrichter wurden die beiden Schichten getrennt, das Öl mit Wasser gewaschen und sodann über entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Das trockene Produkt unterwarf ich einer fraktionierten Destillation unter gewöhnlichem Drucke.

Von 60 bis 150° ging kontinuierlich eine farblose Flüssigkeit, ungefähr ein Viertel des gesamten Öls, von scharfem, terpentinartigem Geruch über. Nach 150° sank die Temperatur trotz weiteren Erhitzens. Die Destillation wurde daher im Vakuum fortgesetzt und ich erhielt unter einem Drucke von 13 *mm* eine Fraktion, die bei 102° konstant überging, schwach gelb gefärbt war und oxydartigen Geruch hatte.

Da die von 60 bis 150° übergegangene Flüssigkeit aus mehreren Körpern zu bestehen schien und ich davon nur 2 *g*

erhalten hatte, sah ich mich genötigt, noch weitere Mengen Glykol verarbeiten zu müssen. Es wurden im ganzen 70 *g* Glykol mit Schwefelsäure behandelt.

Unter Anwendung eines Dephlegmators wurde die von 60 bis 150° überdestillierte Flüssigkeit in viele kleinere Fraktionen geteilt. Nach oftmaligem, sorgfältigem Fraktionieren gelangte ich schließlich zu zwei Fraktionen, welche die Siedepunkte 69° und 114° zeigten. Während diese beiden Fraktionen nur in relativ geringer Menge erhalten wurden, war die unter 13 *mm* Druck und bei 102° siedende Substanz in weitaus größerer Menge entstanden.

Im folgenden nahm ich die Untersuchung der Reaktionsprodukte in Angriff und bemühte mich, ihre Konstitution zu ermitteln.

### Untersuchung der Substanz vom Siedepunkt 69°.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

I. 0·1437 *g* Substanz gaben 0·4614 *g* Kohlensäure und 0·1576 *g* Wasser.

II. 0·1328 *g* Substanz gaben 0·4264 *g* Kohlensäure und 0·1461 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_6H_{10}$ |
|---|---|---|---|
| C | 87·57 | 87·58 | 87·69 |
| H | 12·19 | 12·23 | 12·31 |

Das Molekulargewicht wurde nach V. Meyer bestimmt und lieferte folgende Zahlen:

| | |
|---|---|
| Substanzmenge | 0·0623 *g* |
| Volum der verdrängten Luft | 20·1 $cm^3$ |
| Barometerstand | 741 *mm* |
| Temperatur | 19° |

Heizflüssigkeit: Toluol.

Aus diesen Daten wird das Molekulargewicht = 77 gefunden, das mit dem für $C_6H_{10}$ berechneten von 82 annähernd übereinstimmt.

Dieser Körper, offenbar ein ungesättigter Kohlenwasserstoff, ist aus einem Molekül Glykol durch Austritt zweier Molekeln Wasser entstanden.

Um den Grad der Sättigung zu bestimmen, führte ich eine quantitative Bromaddition mit einer Lösung des Körpers in Schwefelkohlenstoff aus. 0·6983 *g* Substanz wurden zu diesem Zwecke in 20 $cm^3$ gut getrockneten und frisch destillierten Schwefelkohlenstoffes gelöst und unter Eiskühlung aus einer Brompipette so viel Brom tropfenweise zugesetzt, bis die entstandene Braunfärbung nicht mehr verschwand. Dabei wurden 1·378 *g* Brom anstatt 1·357 verbraucht, die für zwei Bromatome auf eine Molekel der Substanz sich berechnen, woraus hervorgeht, daß der Körper bloß eine doppelte Bindung besitzt.

Eine Oxydation hätte näheren Aufschluß über die Konstitution geben können; doch hatte sich der Körper stets nur in so geringer Menge gebildet, daß ich nicht in der Lage war, diesen Versuch auszuführen.

Der Kohlenwasserstoff war farblos, sehr leicht beweglich und äußerst flüchtig, der Geruch scharf, terpentinartig. In Wasser ist er fast unlöslich, leicht löst er sich dagegen in Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff.

### Untersuchung der bei 114° siedenden Substanz.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

I. 0·1356 *g* Substanz gaben 0·3572 *g* Kohlensäure und 0·1461 *g* Wasser.

II. 0·1453 *g* Substanz gaben 0·3828 *g* Kohlensäure und 0·1564 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_6H_{12}O$ |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | |
| C | 71·88 | 71·86 | 71·92 |
| H | 11·97 | 11·96 | 12·10 |

Zur Bestimmung des Molekulargewichtes wurde auch hier das V. Meyer'sche Dampfdichte-Bestimmungsverfahren angewendet, wobei folgende Daten erhalten wurden:

| | |
|---|---|
| Substanzmenge .................. | 0·0725 *g* |
| Volumen ...................... | 18·6 $cm^3$ |
| Barometerstand.................. | 750 *mm* |
| Temperatur .................... | 22° |

Hieraus berechnet sich das Molekulargewicht der Substanz mit 97, ein Wert, der mit dem für $C_6H_{12}O = 100$ berechneten recht gut übereinstimmt.

Als Heizflüssigkeit kam Xylol in Anwendung.

Die Substanz war eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von ähnlichem, jedoch nicht so starkem Geruch wie der Kohlenwasserstoff. Sie ist offenbar aus dem Glykol durch Austritt eines Moleküls Wasser entstanden.

Vergegenwärtigt man sich die Konstitutionsformel des Glykols und zieht sodann in Erwägung, in welcher Weise die Abspaltung des Wassers erfolgen könnte, so findet man leicht, daß die Entstehung dreier isomerer Körper, nämlich eines Oxyds, Aldehyds und Ketons, denkbar wäre, denen insgesamt die empirische Formel $C_6H_{12}O$ zuzusprechen wäre.

Auf Grund der im hiesigen Laboratorium angestellten Untersuchungen über das Verhalten von verdünnter Schwefelsäure gegen 1,3-Glykole hat Lieben[1] gefunden, daß solche 1,3-Diole, bei denen das zwischen den beiden an Hydroxyle gebundenen C liegende C an Wasserstoff gebunden ist, indem sie wahrscheinlich vorübergehend in 1,2-Diole übergehen, Aldehyd oder Keton liefern, solche aber, bei denen dieses C nur an Kohlenstoff gebunden ist, ein ringförmiges Oxyd geben. Da letzteres bei vorliegendem Glykol

$$CH_3—CH_2—CH(OH)—CH(CH_3)—CH_2OH$$

jedoch nicht der Fall ist, so scheint es, daß man die Bildung eines Oxyds schon von vornherein als ausgeschlossen betrachten kann, ein Umstand, der im folgenden seine Bestätigung finden soll.

Einige Tropfen der Substanz gaben mit ammoniakalischer Silberlösung nach längerer Zeit einen Silberspiegel, woraus ich auf die Anwesenheit von Aldehyd schloß.

---

1 Monatshefte für Chemie, XXIII, p. 60.

Da ein entstandenes Aldehyd nur ein Methylpropylacetaldehyd, ein etwa vorhandenes Keton nur ein Äthylisopropylketon hätte sein können und ich in der Literatur fand, daß sowohl ein derartiges Aldehyd als auch ein solches Keton, ersteres mit dem Siedepunkt 116°, letzteres mit dem von 114° bekannt war, vermutete ich, daß ich es in der vorliegenden Substanz mit dem Gemenge beider Körper zu tun hätte.

Da eine Trennung dieser Körper wegen der geringen Differenz ihrer Siedepunkte durch fraktionierte Destillation unmöglich ist, so sah ich mich genötigt, einen anderen Weg einzuschlagen.

## Darstellung des Oxims.

5 *g* der Substanz wurden mit der $1^{1}/_{2}$fachen der berechneten Menge alkoholisch-wässeriger Hydroxylaminlösung versetzt und über Nacht stehen gelassen. Die Lösung wurde so bereitet, daß das Chlorhydrat zunächst in wenig Wasser gelöst wurde; hierauf wurde behufs Neutralisation die berechnete Menge wasserfreier Soda in kleinen Partien hinzugefügt, Alkohol zugesetzt, vom ausgeschiedenen Chlornatrium abfiltriert und das Filtrat mit der zu oximierenden Substanz vereinigt. Da nach dem Stehenlassen sich der Geruch nicht verändert hatte, erhitzte ich im Wasserbade durch 12 Stunden unter Rückflußkühlung. Nach dem Erkalten zeigte das Gemisch den charakteristischen Oximgeruch. Die Hauptmenge des Alkohols wurde nun abdestilliert und hierauf etwas Wasser zugesetzt. Es schied sich ein gelbliches Öl ab, das in Äther aufgenommen und über entwässertem Natriumsulfat getrocknet wurde. Nach dem Verjagen des Äthers blieb eine gelbliche Flüssigkeit zurück, die ich der Destillation unter vermindertem Drucke unterwarf. Bei einem Drucke von 11 *mm* ging ohne nennenswerten Vorlauf bei 74° eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit über, die sich nach der Elementaranalyse als das erwartete Oxim erwies.

I. 0·1577 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·3609 *g* Kohlensäure und 0·1601 *g* Wasser.

II. 0·1623 *g* Substanz gaben, nach Dumas verbrannt, 17·4 $cm^3$ feuchten Stickstoff bei 746 *mm* und 17° C.

In 100 Teilen:

| | Gefunden I. | Gefunden II. | Berechnet für $C_6H_{13}NO$ |
|---|---|---|---|
| C........ | 62·42 | — | 62·52 |
| H........ | 11·28 | — | 11·40 |
| N........ | — | 12·21 | 12·19 |

Die Oximbildung ist somit nach folgenden Gleichungen verlaufen.

$$\text{I.}\quad \begin{matrix}CH_3\\C_3H_7\end{matrix}\!\!>CHCHO+H_2NOH = \begin{matrix}CH_3\\C_3H_7\end{matrix}\!\!>CH.CH=NOH$$

Methylpropylacetaldehyd

$$\text{II.}\quad \begin{matrix}C_2H_5\\(CH_3)_2CH\end{matrix}\!\!>CO+H_2NOH = \begin{matrix}C_2H_5\\(CH_3)_2CH\end{matrix}\!\!>C=NOH$$

Äthylisopropylketon.

## Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Oxim.

Das erhaltene Oxim, ungefähr 3 *g*, wurde in ein Kölbchen mit dem vierfachen Volumen Essigsäureanhydrid zusammengebracht und eine halbe Stunde unter Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde das Produkt in das mehrfache Volumen Wasser gegossen, worauf sich ein gelbbraunes Öl abschied. Nun wurde die Essigsäure mit Soda neutralisiert, mit Äther ausgeschüttelt und der ätherische Auszug getrocknet. Nach dem Verjagen des Äthers wurde der Rückstand im Vakuum destilliert. Bei einem Drucke von 14 *mm* ging nach einem geringen Vorlauf die Hauptmenge bei 94 bis 96° über. Sie war eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehm esterartigem Geruch. Die Elementaranalyse lehrte, daß dieser Körper das Acetylderivat des Oxims war.

I. 0·1471 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·3292 *g* $CO_2$ und 0·1252 *g* $H_2O$.

II. 0·1364 *g* Substanz gaben, nach Dumas verbrannt, 11 $cm^3$ feuchten Stickstoff bei 743 *mm* und 19° C.

In 100 Teilen:

| | Gefunden I. | Gefunden II. | Berechnet für $C_6H_{12}NO(CH_3CO)$ |
|---|---|---|---|
| C......... | 61·03 | — | 61·14 |
| H......... | 9·46 | — | 9·55 |
| N......... | — | 9·05 | 8·92 |

Die Untersuchung des Vorlaufs ließ bloß auf Verunreinigungen schließen.

Die Analyse erhärtet, daß das vorliegende Produkt ein Acetylderivat ist, wie es nur aus einem Ketoxim entstehen kann, während ein Aldoxim unter dem Einfluß von Essigsäureanhydrid unter Wasserabspaltung ein Nitril liefern müßte. Daraus kann mit Sicherheit angenommen werden, daß die bei 114° siedende Substanz ein Keton, und zwar das Äthylisopropylketon ist, dessen Siedepunkt auch damit übereinstimmt. Da jedoch die Substanz $C_6H_{12}O$ auch Aldehydreaktion gab, so ist es mehr denn wahrscheinlich, daß neben Keton auch Aldehyd entstanden war, jedoch nicht in solcher Menge, daß es durch Überführung in ein Derivat hätte fixiert werden können.

Bei der Destillation des Acetylderivates unter gewöhnlichem Drucke erhielt ich den Siedepunkt von 196°.

## Untersuchung der Substanz mit dem Siedepunkt 102° unter 13 *mm* Druck.

Die Elementaranalyse gab folgende Zahlen:

I. 0·1524 *g* Substanz lieferten 0·4012 *g* Kohlensäure und 0·1643 *g* Wasser.

II. 0·1348 *g* Substanz lieferten 0·3549 *g* Kohlensäure und 0·1458 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

| | Gefunden I. | Gefunden II. | Berechnet für $C_6H_{12}O$ |
|---|---|---|---|
| C | 71·79 | 71·81 | 71·92 |
| H | 11·98 | 12·02 | 12·10 |

Das Molekulargewicht wurde wegen des hohen Siedepunktes nach der kryoskopischen Methode von Beckmann bestimmt. Als Lösungsmittel wurde Benzol verwendet ($K = 52 \cdot 5$).

| | Substanz | Lösungsmittel | Depression | Molekulargewicht |
|---|---|---|---|---|
| I | 0·0201 *g* | 16·77 *g* | 0·03 | 209 |
| II | 0·0626 *g* | 16·77 *g* | 0·10 | 196 |
| III | 0·0938 *g* | 16·77 *g* | 0·14 | 209 |

Die gefundenen Werte stimmen mit dem für $C_{12}H_{24}O_2$ berechneten 200 hinlänglich überein.

Die Substanz, eine leicht bewegliche Flüssigkeit von schwach oxydartigem Geruch, hat einen Stich ins Gelbe und siedet unter gewöhnlichem Drucke ohne die geringste Zersetzung bei 214°. Der Körper hat somit denselben Siedepunkt wie das Glykol, unterscheidet sich jedoch davon schon äußerlich durch Geruch und Dünnflüssigkeit. Während sich ferner das Glykol in Wasser leicht löst, ist dieser Körper darin unlöslich. Er ist aus dem Glykol dadurch entstanden, daß zwei Molekeln unter Austritt zweier Moleküle Wasser aneinander geschlossen wurden.

Da für diese Substanz die Annahme eines Oxydcharakters naheliegend war, unternahm ich zur Feststellung der Konstitution einen Versuch mit Zinkäthyl.

1·5 *g* der Substanz wurden mit ungefähr 1 *g* Zinkäthyl, das sich in einem Glaskügelchen befand, nebst einem Glasstab in ein Bombenrohr, das vorher mit Kohlensäure gefüllt wurde, eingeschmolzen und hierauf das Kügelchen im Rohre zerschlagen. Da in der Kälte keine Einwirkung zu bemerken war, wurde das Reaktionsgemisch durch 10 Stunden im geschlossenen Rohre auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Rohr geöffnet und durch tropfenweises Zusetzen

von Wasser das Zinkäthyl zersetzt. Die hiebei aufgefangene Äthanmenge entsprach der des angewandten Zinkäthyls. Sowohl aus diesem Umstande als auch aus der fast quantitativen Rückgewinnung der Substanz geht hervor, daß keine Reaktion eingetreten war. Durch diesen Versuch wird der Beweis erbracht, daß der hochmolekulare Körper ein Doppeloxyd ist.

## Verhalten des Doppeloxyds gegen Wasser.

3 *g* Doppeloxyd wurden mit der zehnfachen Menge Wasser in ein schwer schmelzbares Glasrohr eingeschlossen und durch 10 Stunden auf 200° erhitzt. Nach dem Erkalten bemerkte ich schon, daß sich die Substanz bis auf das Eintreten einer etwas dunkleren Färbung nicht verändert hatte. Das Öl wurde von der wässerigen Schicht abgehoben, über entwässertem Natriumsulfat getrocknet und sodann destilliert. Bei 214° ging das Doppeloxyd nahezu quantitativ über.

Der Versuch, diesen Körper durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure zu zerlegen, blieb erfolglos.

---

Aus vorstehender Untersuchung geht hervor, daß bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf das Glykol $C_6H_{14}O_2$ im wesentlichen folgende drei Körper entstehen: Der Kohlenwasserstoff $C_6H_{10}$ mit dem Siedepunkt 69°, das Keton $C_6H_{12}O$, das bei 114° siedet (wahrscheinlich auch etwas Aldehyd) und das bei 214° siedende Doppeloxyd $C_{12}H_{24}O_2$.

Vergleicht man die hier gefundenen Resultate mit denen, die bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf andere 1,3-Glykole erhalten wurden, so ergibt sich, daß auch hier die von Lieben aufgestellten Regeln in Anwendung gebracht werden können.

Wie die anderen 1,3-Diole liefert auch dieses durch Abspaltung zweier Moleküle Wasser aus zwei Molekülen Glykol ein Doppeloxyd, dessen Bildung nur bei diesen Glykolen statt hat und daher für deren Erkennung ein wertvolles Kriterium bildet.

$$\left.\begin{array}{l}
\qquad\qquad\qquad\quad CH_3 \\
CH_3{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}{-}CH{-}CH_2OH \\[2ex]
\qquad\qquad\; OH \\
\qquad\qquad\;\; | \\
CH_3{-}CH_2{-}CH{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2OH
\end{array}\right\} - 2H_2O =$$

$$\begin{array}{ccc}
\begin{array}{l}
\qquad\qquad\quad CH_3 \\
C_2H_5.CH.CH.CH_2 \\
\qquad\;\; | \qquad\quad \cdot \\
\qquad\;\; O \qquad\;\; O \\
\qquad\;\; | \qquad\quad \cdot \\
C_2H_5.CH.CH.CH_2 \\
\qquad\qquad\quad CH_3
\end{array}
& \text{oder} &
\begin{array}{l}
\qquad\qquad\quad CH_3 \\
C_2H_5{-}CH{-}CH{-}CH_2 \\
\qquad\quad\;\; | \qquad\qquad | \\
\qquad\quad\;\; O \qquad\quad\; O \\
\qquad\quad\;\; | \qquad\qquad | \\
\qquad\;\; CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}CH.C_2H_5
\end{array}
\end{array}$$

Doppeloxyd.

---

Zum Schlusse dieser Mitteilung will ich die angenehme Pflicht erfüllen, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrat Prof. Dr. A. Lieben, für die stete Förderung meiner Arbeit meinen besten Dank auszusprechen.

Auch Herrn Prof. Dr. C. Pomeranz danke ich herzlichst für die Unterstützungen und Ratschläge, die er mir jederzeit zu teil werden ließ.

# Über die Reduktion von Sulfaten

von

**Camillo Brückner.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Richard Přibram an der k. k. Universität Czernowitz.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. April 1905.)

Die Reduktion der Sulfate ist bereits wiederholt Gegenstand von Untersuchungen gewesen und es kamen dabei die verschiedensten Reduktionsmittel wie Kohle, Wasserstoff, Schwefel, Kohlenmonoxyd, Schwefelwasserstoff und andere in Anwendung. Auch der Einfluß von Metallen auf Sulfate wurde vielfach studiert, doch erstreckt sich die Mehrzahl dieser Untersuchungen auf Salzlösungen, während die Vorgänge, die sich bei höheren Temperaturen abspielen, seltener in Betracht gezogen worden sind. So hat d'Heureuse[1] Eisen und Zink bei höheren Temperaturen auf Alkali- und Erdalkalisulfate einwirken lassen, Schönn[2] und Hempel[3] benützen die durch Metalle herbeigeführte Sulfidbildung zum Nachweis des Schwefels, während Frank[4] beobachtete, daß beim Erhitzen von Calcium, Baryum und Magnesiumsulfat mit Aluminium unter heftiger Detonation eine Reduktion zu Sulfid stattfindet.

Eine systematische Untersuchung dieser Reduktionsvorgänge, wie sie etwa Winkler[5] in Bezug auf die Reduktion

---

[1] d'Heureuse, Pogg. Anal. *75*, 255.

[2] Schönn, Zeitschrift analyt. Chem. 1869, *8*, 51, 398.

[3] Hempel, Zeitschrift f. anorg. Chemie 1898, 16, 22.

[4] Frank, Chem. Zentralbl. 1898, *1*, 1015.

[5] Cl. Winkler, Ber. d. d. chem. Ges. 1890, *23*, 44, 120, 772, 2642, 1891, *24*, 873, 1966.

von Carbonaten und Oxyden durch Magnesium durchgeführt hat, liegt für die Sulfate nicht vor, und es war daher von Interesse, der Frage näher zu treten, ob bei der Einwirkung von Metallen auf dieselben tatsächlich nur Sulfidbildung stattfindet, wie dies meistens angenommen wird, oder ob sich hiebei noch irgend welche Zwischenprodukte nachweisen lassen.

Bei den Versuchen, die im nachfolgenden beschrieben werden sollen, habe ich zunächst Magnesiumpulver als Reduktionsmittel in Anwendung gezogen und die Einwirkung desselben auf die Sulfate von Natrium, Kalium, Calcium, Baryum, Magnesium, Zink, Aluminium, Kupfer, Eisen, Mangan und Nickel einem eingehenden Studium unterzogen. Selbstverständlich war es notwendig, die Versuche bei vollkommenem Luftabschluß anzustellen und die Methode, welche hiebei befolgt wurde, möge hier in wenigen Worten angeführt werden. In ein sorgfältig getrocknetes Reagensrohr brachte man zirka 0·2 bis 0·3 *g* eines trockenen Gemisches des betreffenden Sulfates und Magnesiumpulver. Die Mischung war vorher in einer Reibschale nach dem Verhältnis von einem Molekül Sulfat auf ein Atom Magnesium hergestellt und das innige Gemisch vor dem Einfüllen in das Glasrohr scharf getrocknet. Hierauf wurde das Reagensrohr mit einem doppelt durchbohrten, mit Zu- und Ableitungsröhren versehenen Kork verschlossen und einige Zeit ein trockener, indifferenter Gasstrom durchgeleitet, wobei Sorge getragen wurde, daß keine Feuchtigkeit in das Rohr diffundieren konnte.

Nachdem die Luft aus dem Apparate vollständig verdrängt war, wurde das Rohr mit einer kleinen Glasflamme vorsichtig erhitzt. Nach kurzer Zeit trat schon eine Reaktion mit lebhafter Lichtentwicklung ein, wobei die Wandungen des Rohres sich mit den Reaktionsprodukten bedeckten. Mit Ausnahme der Alkalisulfate konnte bei allen Sulfaten an der Ausströmungsöffnung das Entweichen von Schwefeldioxyd konstatiert werden. Verwendet man nicht mehr als die angegebenen Mengen, so verläuft die Reaktion im wesentlichen ruhig. Nimmt man jedoch größere Substanzmengen, so vermag das Reagensrohr dem vehement entwickelten Schwefeldioxyd

nicht Widerstand zu leisten und es kann das Gefäß zertrümmert werden. Steigert man die Magnesiummenge in der Weise, daß auf ein Molekül des Sulfates zwei, drei, vier Atome Magnesium in Anwendung kommen, so hat das auf das Schlußresultat der Reaktion keinen Einfluß; doch ist der Verlauf derselben heftiger, wahrscheinlich, weil gleichzeitig größere Quantitäten des Sulfates in den Kreis der Reaktion gezogen werden. Im folgenden gebe ich eine Darlegung der Versuchsresultate, wobei das Gemeinsame zusammengefaßt und nur dort besondere Angaben gemacht werden sollen, wo sich Unterschiede in dem Verhalten der einzelnen Sulfate zeigten.

## Alkalisulfate.

Kalium- und Natriumsulfat verhalten sich vollkommen analog. Es dürfte deshalb genügen, hier nur die beim Erhitzen von Magnesium mit Kaliumsulfat erhaltenen Produkte näher zu besprechen. Wird entwässertes Kaliumsulfat mit trockenem Magnesiumpulver in dem früher angegebenen Verhältnis zusammengerieben und das trockene Gemisch (0·2 bis 0·3 *g*) im Stickstoffstrome erhitzt, so findet die Reaktion unter intensiver Lichtentwicklung statt und an den kältern Stellen des Reagensrohres zeigt sich ein rosaroter Belag. Überdies ist noch die Anwesenheit von abgeschiedenem Schwefel und Thiosulfat nachzuweisen. Im Exsikator aufbewahrt, erhält sich die Farbe des rosaroten Körpers, während derselbe an der Luft allmählich in Graugrün übergeht. Rascher findet dieser Farbenübergang statt, wenn man das Reaktionsprodukt anhaucht oder mit Wasser befeuchtet. Dabei findet Entwicklung von Schwefelwasserstoff statt. Extrahiert man dieses Reaktionsprodukt mit Wasser, so erhält man eine alkalisch reagierende Flüssigkeit, welche bei Behandlung mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff sofort Schwefel ausscheidet. Wird der wässerige, gelb gefärbte Auszug zum Zwecke der Beseitigung des Schwefelwasserstoffes mit Zinksulfat oder Manganacetat versetzt und das gebildete Metallsulfid abfiltriert, so kann im Filtrat noch Thiosulfat nachgewiesen werden. Die angeführten Versuche machen

es wahrscheinlich, daß bei dieser Reduktion das Kaliumsulfat unter gleichzeitiger Bildung von Polysulfiden und Thiosulfat zu Sulfid abgebaut wird. Ich habe mich überzeugt, daß es nicht unbedingt notwendig ist, die Versuche im Stickstoffstrome vorzunehmen, daß vielmehr auch bei der Reduktion im offenen Rohr oder im hessischen Tiegel dieselben Produkte auftreten und niemals die Bildung von Schwefeldioxyd zu beobachten ist.

## Erdalkalisulfate.

Wenn auch bei den Erdalkalisulfaten die Reduktion durch Magnesium in ähnlicher Weise verläuft wie bei den Alkalisulfaten, so sind doch auch einzelne Unterschiede nachzuweisen. Vor allem findet hier stets reichliche Entwicklung von Schwefeldioxyd statt und da sich die Reduktion mit großer Heftigkeit vollzieht, kann das Reaktionsgefäß, wenn man nicht vorsichtig ist, infolge der plötzlichen Ausdehnung des entwickelten Gases leicht zertrümmert werden. Das Reaktionsprodukt ist hier immer rein weiß. Über demselben lagert eine dichte Schichte von Schwefeldioxyd, während an der Glaswand ein Belag von Schwefel und Magnesiumoxyd bemerkt wird, letzteres auch in dem Falle, wenn man den Versuch im Stickstoffstrom angestellt hat. Stickstoffmagnesium konnte nicht nachgewiesen werden. Im übrigen verlauft die Reaktion wie bei den Alkalisulfaten und es konnte auch hier im Filtrate des vom Sulfid befreiten wässerigen Auszuges das Vorhandensein von Thioschwefelsäure nachgewiesen werden.

Ganz analog wie die Erdalkalisulfate verhalten sich Magnesium, Zink, Aluminium und Nickelsulfat. Es erscheint deshalb nicht nötig, die mit diesen Salzen angestellten Versuche besonders zu beschreiben und es möge nur bemerkt werden, daß d'Heureuse (l. c.) bei der Reduktion von Magnesiumsulfat durch Zink und Eisen nur die Bildung von Schwefeldioxyd und Metalloxyd beobachtet hat, während bei meinen Reduktionen mit Magnesium bei allen erwähnten Salzen das Auftreten verschiedener Zwischenprodukte festgestellt und der Verlauf des ganzen Prozesses verfolgt werden konnte.

## Kupfersulfat.

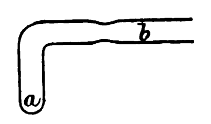
Wenn auch das Kupfersulfat bei der Reduktion mit Magnesium im wesentlichen dieselben Erscheinungen zeigt, welche bei den besprochenen Metallsalzen erwähnt wurden, so kommt hier noch die leichte Reduktionsfähigkeit des Kupferoxydes zur Geltung, welche das Auftreten von niederen Oxydationsstufen des Kupfers und metallischem Kupfer, neben Sulfid, Thiosulfat, Schwefel und Schwefeldioxyd veranlaßt.

## Mangansulfat und Eisensulfat.

Diese beiden Salze haben bekanntlich große Neigung zur Autooxydation. Diese kommt auch bei dem Erhitzen derselben mit Magnesium zur Geltung, indem nämlich im Gegensatze zu dem Verhalten des Kupfersulfates nicht das Auftreten von niederen Oxydationsstufen und Metall stattfindet, sondern die höheren Oxydationsstufen des Mangans und Eisens gebildet werden.

Auch hier tritt bei der Reduktion der Sulfate Schwefeldioxyd, Thiosulfat und neben Schwefel Metallsulfid auf, kurz, der ganze Prozeß verläuft sonst wie bei den besprochenen Metallsulfaten.

Bei jenen Sulfaten, die sich durch eine leichte Zersetzlichkeit auszeichnen und deren Metalle sich etwas schwieriger oxydieren, tritt bei der Reduktion vorübergehend Schwefeltrioxyd als Zwischenprodukt auf. Es schien mir deshalb nicht überflüssig, die Einwirkung von Magnesium auf Schwefeltrioxyd einem Versuch zu unterziehen. Die Reaktion geht sehr heftig vor sich. Um die Zertrümmerung des Rohres zu vermeiden, habe ich die Form desselben so abgeändert, daß eine allmähliche Einwirkung des Schwefeltrioxyds ermöglicht wurde. Wie die beistehende Zeichnung zeigt, wurde das Versuchsrohr rechtwinklig gebogen und nach der Biegestelle etwas verengt. In dem Raum *a* kommt das Schwefeltrioxyd, in *b* das Magnesiumpulver. Durch vorsichtiges Erhitzen von *a* gelingt es, die Schwefeltrioxyddämpfe über das im Glühen erhaltene Magnesiumpulver streichen zu lassen. Als Reduktionsprodukt trat Schwefeldioxyd auf und im Rohre



hinterblieb ein Gemisch von Magnesiumoxyd und Magnesiumsulfid, wie ja vorauszusehen war.

## Reduktionen durch Reiben herbeigeführt.

Wie ich mich überzeugte, ist es gar nicht nötig, das Gemisch von Magnesium und den Sulfaten zu erhitzen, um die Reaktion einzuleiten. Schon bei den Sulfaten der Alkali- und Erdalkalimetalle beobachtete man beim Zusammenreiben mit Magnesiumpulver, namentlich, wenn das Pistill etwas heftiger angepreßt wurde, eine merkliche Reduktion und man erhält so neben Magnesiumoxyd die Metallsulfide. Viel deutlicher noch tritt diese Erscheinung beim Zusammenreiben von Magnesium mit Kupfer, Nickel und Eisensulfat auf. Die Heftigkeit der Einwirkung gibt sich durch Knistern und reichliche Funkenbildung kund und allmählich nimmt das Gemisch infolge der Bildung der Sulfide eine schwarze Färbung an.

## Rückblick.

Aus den im vorhergehenden dargelegten Versuchen geht hervor, daß die Reduktion der Sulfate nicht so einfach verläuft, wie dies früher vielfach angenommen wurde, daß vielmehr beim Abbau zum Sulfid verschiedene Zwischenreaktionen stattfinden. Dabei zeigten sich Unterschiede in dem Verhalten der Alkali- und der übrigen Metallsulfate. Während bei letztern ausnahmslos Schwefeldioxydbildung zu bemerken ist, tritt dieselbe bei den Alkalisulfaten nicht auf. Damit in Übereinstimmung steht das Verhalten der Sulfite bei höheren Temperaturen. Erhitzt man Kalium oder Natriumsulfit für sich bei höheren Wärmegraden, so entsteht Sulfid, wahrend ein Teil des Sulfites zu Sulfat umgebildet wird.

Erhitzt man dagegen z. B. Zinksulfit für sich, so entwickelt sich, wie Muspratt[1] und Rammelsberg[2] nachgewiesen haben, Schwefeldioxyd und im Rückstand hinterbleibt ein Gemenge von Zinkoxyd, Zinksulfid und Zinksulfat. Ist

---

[1] Muspratt, Annal. Chem. Phann. *50*, 259.

[2] Rammelsberg, Pogg. Annal. *67*, 245.

nun bei dem Prozeß ein reduzierendes Metall, also wie im vorliegenden Falle Magnesium zugegen, dann wirkt das letztere auf das frei gewordene Schwefeldioyd in der Weise, daß MgO und MgS und geringe Mengen von Schwefel abgeschieden werden. Durch Wechselwirkung dieses in Freiheit gesetzten Schwefels auf vorübergehend gebildetes Sulfit kann es dann zur Bildung von Thioschwefelsäure beziehungsweise Thiosulfat kommen, welches auch in dem Reaktionsprodukt nachgewiesen wurde. Es soll nicht unerwähnt bleiben, daß diese Thiosulfatbildung nicht etwa ein sekundärer Prozeß ist, der sich beim Auflösen des Produktes in Wasser abspielt, denn ich habe mich durch einen besonderen Versuch überzeugt, daß, wenn man aus dem trockenen Reaktionsprodukt durch Benzol oder Schwefelkohlenstoff den Schwefel entfernt, im extrahierten Rückstand Thiosulfat nachzuweisen ist. Die Bildung der Thioschwefelsäure könnte in zweierlei Weise erfolgen, entweder durch Oxydation von Sulfid unter Vermittlung von Luftsauerstoff oder durch Wechselwirkung von Magnesiumoxyd, Schwefel und Schwefeldioxyd. Der erstere Fall kommt insofern nicht in Betracht, als auch bei den Reduktionen im Stickstoffstrom stets Thiosulfat gebildet wird. Um die Möglichkeit des Stattfindens der zweiten Reaktion experimentell nachzuweisen, wurde über ein erhitztes Gemisch von Magnesiumoxyd und Schwefel Schwefeldioxyd geleitet. Im wässerigen Auszug des erkalteten Reaktionsproduktes konnte dabei das Vorhandensein von Thiosulfat nachgewiesen werden. Es ist aber nicht nötig, daß das Schwefeldioxyd an der Bildung des Thiosulfates teilnimmt, denn der Vorgang bei den Alkalisulfaten, wo Schwefeldioxydentwicklung überhaupt nicht stattfindet, zeigt, daß der zur Ausscheidung gelangende Schwefel vollkommen hinreicht, um durch Addition an das intermediär gebildete Sulfit Thiosulfatbildung zu veranlassen. Die Thiosulfate zerfallen bekanntlich beim Erhitzen durch Autooxydation in Polysulfide und Sulfate und auf diese Weise läßt sich das in manchen Fällen (Alkalisulfate) beobachtete Auftreten von Polysulfiden erklären. Der Verlauf der Reduktion hängt aber auch von dem speziellen Verhalten des betreffenden Metallsulfites bei der jeweiligen Versuchstemperatur ab. Daß die

Temperatur auf die Art des Verlaufes der Reaktion einen großen Einfluß übt, ergibt sich aus dem Vergleich der pyrogenen Reduktionen mit jenen durch bloßes Zusammenreiben herbeigeführten. So entsteht z. B. beim Erhitzen von Nickelsulfat und Magnesium Nickelsulfid, Schwefeldioxyd, Schwefel und Nickeloxyd u. s. w., während beim Zusammenreiben der erwähnten Stoffe der Verlauf der Reaktion viel glatter ist, indem nur Nickelsulfid und Magnesiumoxyd gebildet wird. Wie sehr die spezifischen Eigenschaften der in Anwendung kommenden Metallsulfate den Verlauf der Reaktion bestimmen, ergibt sich aus den Beobachtungen an Eisensulfat und Mangansulfat. Wiewohl dieselben in der Oxydulform der Einwirkung von Magnesium ausgesetzt wurden, bildeten sich doch bei dem Prozeß die höheren Oxyde, weil die betreffenden Basen unter dem Einflusse der höheren Temperatur auf Kosten des Sauerstoffes der Schwefelsäure aus der Oxydul- in die Oxydform übergehen.

Noch möchte ich bemerken, daß der früher erwähnte Versuch mit Schwefeltrioxyd, bei dessen Reduktion Schwefeldioxyd auftritt, die Vermutung nahelegt, daß bei den Sulfatreduktionen intermediär Sulfite gebildet werden, auf deren Zersetzlichkeit die Schwefeldioxydentwicklung bei den meisten Reduktionen zum größten Teil zurückgeführt werden kann wiewohl nicht zu übersehen ist, daß bei der hohen Temperatur auch einige Sulfate direkt Zersetzung erleiden.

---

# SITZUNGSBERICHTE

DER

# KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

---

**MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE.**

---

CXIV. BAND. III. HEFT.

---

**ABTEILUNG II b.**

**ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.**

---

# Zur Chemie des Fliegenpilzes (Amanita muscaria L.)

(II. Mitteilung)

von

Dr. **Julius Zellner.**

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. März 1905.)

**Fettspaltendes Ferment.** Wie in der ersten Mitteilung[1] berichtet wurde, besteht das Fett des Fliegenpilzes vorwiegend aus freier Öl- und Palmitinsäure. Diese Tatsache sowie insbesondere der Umstand, daß sich Buttersäureglyzerid vorfindet, also die Fettsäuren mit kleinem Molekulargewichte noch als Glyzeride vorliegen, legten den Gedanken nahe, daß im Fliegenpilz ein fettspaltendes Ferment vorhanden sei. Natürlich mußte zuerst konstatiert werden, ob nicht das Fett des Pilzes von vornherein die Fettsäuren hauptsächlich im freien Zustand enthält. Zu diesem Zwecke wurden im vergangenen Herbst sowohl frische Pilze wie auch verschieden alte, getrocknete Pilzproben mit Petroläther extrahiert und in dem Extrakt die Menge der freien Fettsäuren durch Titration mit $^1/_2$ n. Lauge und Phenolphtaleïn bestimmt. Die Ergebnisse waren folgende:

| | Säurezahl |
|---|---|
| 1. Ganz junge, frische Pilze (schlesisches Material) ... | 38·22 |
| 2. ebenso (andere Probe aus derselben Gegend) ...... | 42·57 |
| 3. ältere, im Freien etwas trocken gewordene, aber frische Pilze (Schlesien) ........................ | 60·61 |

[1] Monatshefte für Chemie, 1904, p. 172.

| | Säurezahl |
|---|---|
| 4. getrocknete Pilze, vier Wochen alt (steirisches Material) | 69·46 |
| 5. dieselben Pilze nach zwei Monaten | 125·20 |
| 6. dieselben Pilze nach vier Monaten | 177·00 |
| 7. getrocknete Pilze (andere Probe aus Steiermark) nach 12monatlichem Liegen | 180·00 |

Aus diesen Zahlen erhellt, daß das Fett des Pilzes zwar schon in frühem Alter eine erhebliche Menge freier Fettsäuren enthält, daß aber die Hauptmenge des Fettes erst später gespalten wird. Bemerkenswert ist dabei, daß das Trocknen des zerschnittenen Pilzes keinen erheblichen Einfluß auf den Spaltungsvorgang auszuüben scheint, welcher sich langsam mit abnehmender Geschwindigkeit vollzieht und nach etwa vier Monaten beendet ist. Zu einer vollständigen Verseifung kommt es jedoch nicht. Nebenbei sei bemerkt, daß das aus den frischen Pilzen extrahierte Fett hellgelb gefärbt ist, während das aus den getrockneten gewonnene dunkel ist (Ölsäure).

Nachdem nun festgestellt war, daß der Gehalt an freien Fettsäuren eine allmähliche Zunahme zeigt, welche möglicherweise durch ein Ferment bedingt wird, habe ich untersucht, ob auch andere Fette auf diese Einwirkung reagieren. Zu diesem Zwecke wurde zunächst frisches Pilzmaterial verwendet, da aus den Versuchen von Connstein hervorgeht, daß das Ferment, nachdem es einmal zur Wirkung gelangt ist, ein zweites Mal bedeutend schwächer wirkt und, wie bereits erwähnt, in den frischen Pilzen die Fettspaltung erst bis zu einem mäßigen Grade vorgerückt erscheint. Es wurden folgende Versuche angestellt:

1. 50 Gewichtsteile Rüböl (*a*) wurden mit 100 Gewichtsteilen des frisch ausgepreßten und filtrierten Pilzsaftes unter häufigem Umschütteln 48 Stunden digeriert (*b*). Eine zweite Probe (*c*) wurde noch mit 10 $cm^3$ $^1/_2$ n. Schwefelsäure versetzt.

*a)* 7·158 *g* Rüböl wurden durch 1·6 $cm^3$ $^1/_2$ n. Lauge neutralisiert, Säurezahl somit 6·25.

*b)* 9·287 *g* Rüböl verbrauchten 2·2 $cm^3$ $^1/_2$ n. Lauge, Säurezahl 6·63.

*c)* 9·355 *g* Rüböl verbrauchten 2·2 $cm^3$ $^1/_2$ n. Lauge, Säurezahl 6·58.

Es hatte also keine Einwirkung stattgefunden.

2. 150 Gewichtsteile frischen, nicht filtrierten, sondern bloß durch ein Leinentuch geseihten Pilzsaftes wurden mit 20 Gewichtsteilen Olivenöl (*a*) durch 48 Stunden auf der Schüttelmaschine miteinander digeriert (*b*). Eine zweite im übrigen gleiche Probe war noch mit 10 $cm^3$ $^1/_2$ n. Schwefelsäure versetzt worden (*c*).

*a)* 9·975 *g* verbrauchten 0·9 $cm^3$ $^1/_2$ n. Lauge, Säurezahl 2·52.

*b)* 9·666 *g* verbrauchten 3·1 $cm^3$ $^1/_2$ n. Lauge, Säurezahl 8·98.

*c)* 10·290 *g* verbrauchten 3·3 $cm^3$ $^1/_2$ n. Lauge, Säurezahl 8·98.

Die Menge der freien Fettsäuren, welche im Pilzsaft selbst vorhanden sind, ist so gering, daß sie nicht in Rechnung gestellt wurde (für 100 $cm^3$ Saft 0·1 $cm^3$ $^1/_2$ n. Lauge).

In diesem Versuche hatte also eine merkbare Bildung freier Säure stattgefunden.

3. 200 *g* frische Pilze wurden direkt mit Petroläther extrahiert (*a*). Eine ebenso große Portion wurde mit 20 *g* obigen Olivenöles gut verrieben und 24 Stunden im Wasserbade bei 40° stehen gelassen (*b*).

*a)* Aus 200 *g* Pilzen wurden 0·293 *g* Fett erhalten, welches 0·4 $cm^3$ $^1/_2$ n. Lauge zur Neutralisation verbrauchte. Säurezahl 38·22.

*b)* 9·520 *g* Olivenöl verbrauchten 2 $cm^3$ $^1/_2$ n. Lauge.

Daraus berechnet sich mit Rücksicht auf die Säurezahl des ursprünglichen Olivenöles 2·52 und die Anwesenheit des Pilzfettes eine Säurezahl von 5·66. Auch hier war eine Säuerung des Fettes eingetreten. Aus diesen Vorversuchen geht hervor, daß das Ferment in Wasser unlöslich sein dürfte (1) und daß eine wenn auch geringe Verseifung fremder Fette

stattfindet. Ich habe die weiteren Versuche aus zwei Gründen mit frisch getrockneten Pilzen, welche möglichst zerkleinert wurden, fortgesetzt: erstens, weil die frischen Pilze sehr rasch der Zersetzung unterliegen und ich mit Rücksicht auf die noch unbekannten Eigenschaften der fettspaltenden Substanz kein antiseptisches Mittel anwenden wollte, und zweitens, weil sich zeigte, daß bei trockenem oder wenig feuchtem Pilzpulver die Berührung zwischen Fett und Pilzsubstanz eine viel innigere ist, so daß selbst bei wochenlanger Behandlung keine erhebliche Scheidung des Fettes eintritt; außerdem wirkt das Fett selbst konservierend, so daß niemals irgend welche Gärung oder Schimmelbildung beobachtet wurde, wenn die Gefäße nur lose (mit darüber gebundenem Papier) verschlossen werden. Es wurden nun gleiche Gewichtsmengen lufttrockenen Pilzpulvers und des zu spaltenden Fettes sorgfältig miteinander verrieben, wodurch ein steifer Brei entstand, welchem nun noch eine kleine Menge Wasser, verdünnter Säure oder $NH_3$-Lösung unter gründlichem Verreiben inkorporiert wurde. Die Mischungen wurden dann teils bei gewöhnlicher Temperatur (zirka 20° C.), teils bei 45° (Talg) im Wasserbade längere Zeit stehen gelassen. Von Zeit zu Zeit wurde eine Probe genommen, gewogen, mit Petroläther extrahiert, die Lösung mit Wasser ausgeschüttelt, hierauf der Petroläther abdestilliert und der Rückstand wieder gewogen. Hierauf wurde die Säurezahl desselben durch Titration mit $^1/_2$ n. Lauge und Phenolphtaleïn in alkoholischer Lösung ermittelt. Ein Teil des verwendeten Pilzpulvers war vorher durch mehrfache Extraktion mit kaltem Petroläther von Fett befreit worden, da Vorversuche gezeigt hatten, daß das Ferment hiedurch keinen Schaden leidet. Ein anderer Teil des Pilzpulvers wurde unentfettet verwendet. Im letzteren Falle wurde am Schlusse der Versuchsreihe eine Probe des Pilzpulvers mit Petroläther extrahiert, die Menge des Fettes und die Säurezahl desselben bestimmt. Die so gefundene Alkalimenge wurde unter Berücksichtigung des Umstandes, daß die Mischungen gleiche Mengen Pilzpulver und Fett enthielten, auf die einzelnen analysierten Proben umgerechnet und von der Menge des jeweilig gefundenen Gesamtalkalis abgezogen, wodurch dann die Säurezahl des dem Pilzpulver

zugesetzten fremden Fettes sich ergibt. Da das im Pilzpulver enthaltene Fett selbst eine Säuerung erleidet, so sollte eigentlich bei jeder Probenahme auch eine Bestimmung der freien Fettsäuren im Pilzpulver vorgenommen werden. Da die relative Menge des Pilzfettes aber nicht groß ist, begnügte ich mich mit einer Schlußbestimmung, wodurch allerdings die im Anfange der Versuchsreihe erhaltenen Säurezahlen etwas gedrückt erscheinen.

I. Probe. 40 Teile entfettetes Pilzpulver, 40 Teile Olivenöl, 10 Teile Wasser. Versuchstemperatur 20°.

9·975 *g* Olivenöl verbrauchten zu Beginn des Versuches 0·9 $cm^3$ $^1/_2$ n. Lauge.

Nach 160 Stunden: 6·368 *g* Öl verbrauchten 6·2 $cm^3$ $^1/_2$ n. Lauge.

Nach 304 Stunden: 6·716 *g* Öl verbrauchten 14·0 $cm^3$ $^1/_2$ n. Lauge.

Nach 472 Stunden: 8·771 *g* Öl verbrauchten 25·4 $cm^3$ $^1/_2$ n. Lauge.

Nach 631 Stunden: 7·377 *g* Öl verbrauchten 23·4 $cm^3$ $^1/_2$ n. Lauge.

II. Probe wie I, nur statt Wasser 10 Teile $^1/_4$ n. $H_2SO_4$.

Nach 48 Stunden: 9·101 *g* Olivenöl verbrauchten 3·0 $cm^3$ $^1/_2$ n. Lauge.

Nach 111 Stunden: 6·479 *g* Olivenöl verbrauchten 5·1 $cm^3$ $^1/_2$ n. Lauge.

Nach 304 Stunden: 7·703 *g* Olivenöl verbrauchten 14·1 $cm^3$ $^1/_2$ n. Lauge.

Nach 497 Stunden: 13·345 *g* Olivenöl verbrauchten 32·2 $cm^3$ $^1/_2$ n. Lauge.

III. Probe. 40 *g* desselben Pilzpulvers, 40 *g* Talg, 10 Teile $^1/_4$ n. $H_2SO_4$. Temperatur 45° C.

9·912 *g* verbrauchten zu Beginn des Versuches 0·6 $cm^3$ $^1/_2$ n. Lauge.

Nach 137 Stunden: 5·572 *g* Talg verbrauchten 7·2 $cm^3$ $^1/_2$ n. Lauge.

Nach 304 Stunden: 9·948 *g* Talg verbrauchten 21·2 $cm^3$ $^1/_2$ n. Lauge.

Nach 646 Stunden: 10·317 *g* Talg verbrauchten 31·2 $cm^3$ $^1/_2$ n. Lauge.

IV. Probe. 40 *g* nicht entfettetes Pilzpulver, 40 *g* obigen Talges, 10 *g* $^1/_4$ n. $H_2SO_4$. Temperatur 45°.

Nach 145 Stunden: 9·741 *g* Talg + Pilzfett verbrauchten 19·8 $cm^3$ $^1/_2$ n. Lauge.

Nach 312 Stunden: 9·504 *g* Talg + Pilzfett verbrauchten 27·9 $cm^3$ $^1/_2$ n. Lauge.

Nach 479 Stunden: 9·134 *g* Talg + Pilzfett verbrauchten 32·2 $cm^3$ $^1/_2$ n. Lauge.

Nach 631 Stunden: 8·061 *g* Talg + Pilzfett verbrauchten 31·0 $cm^3$ $^1/_2$ n. Lauge.

V. Probe. Wie IV, nur statt der Säure 10 *g* $^1/_4$ n. $NH_3$-Lösung. Temperatur 45°.

Nach 145 Stunden: 7·492 *g* Talg + Pilzfett verbrauchten 15·8 $cm^3$ $^1/_2$ n. Lauge.

Nach 312 Stunden: 8·403 *g* Talg + Pilzfett verbrauchten 23·7 $cm^3$ $^1/_2$ n. Lauge.

Nach 631 Stunden: 8·002 *g* Talg + Pilzfett verbrauchten 28·2 $cm^3$ $^1/_2$ n. Lauge.

Die Probe reagierte am Schlusse des Versuches sauer.

Das in den Versuchen IV und V verwendete Pilzpulver enthielt so viel freie Fettsäuren, daß die aus 10 *g* Pilzpulver durch Petroläther extrahierbare Menge 4·34 $cm^3$ $^1/_2$ n. Lauge zur Neutralisation benötigte.

Im folgenden sind die erhaltenen Resultate tabellarisch zusammengestellt:

Tabelle 1.

| Versuchsdauer in Stunden | Säurezahlen | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | I. Probe Olivenöl | II. Probe Olivenöl | III. Probe Talg | IV. Probe Talg | V. Probe Talg |
| 0 | 2·52 | 2·52 | 1·69 | 1·69 | 1·69 |
| 48 | — | 9·23 | — | — | — |
| 111 | — | 22·07 | — | — | — |
| 137 | — | — | 36·18 | — | — |
| 145 | — | — | — | 44·81 | 46·91 |
| 160 | 27·26 | — | — | — | — |
| 304 | 58·36 | 51·25 | 59·67 | — | — |
| 312 | — | — | — | 70·11 | 66·97 |
| 472 | 81·08 | — | — | — | — |
| 479 | — | — | — | 86·41 | — |
| 497 | — | 67·56 | — | — | — |
| 631 | 89·01 | — | — | 95·52 | — |
| 646 | — | — | 84·67 | — | 86·40 |
| | Verseifungszahlen | | | | |
| | 192 | 192 | 200 | 200 | 200 |
| | Daher am Schlusse des Versuches gespaltene Prozente Fett | | | | |
| | 46 | 35 | 42 | 48 | 43 |

Die Säurezahlen der verwendeten Fette selbst hatten sich während der Versuchsdauer nicht erheblich geändert.

Da die Spaltung langsam vor sich geht und die verwendeten Proben großenteils aufgebraucht waren, habe ich noch eine weitere Versuchsreihe ausgeführt, bei welcher Pilz-

pulver verwendet wurde, das ein Jahr alt war, um den oben erwähnten Fehler, welcher in der Säuerung des Pilzfettes während der Versuchsdauer begründet ist, auszuschließen. Die Probenahme fand alle sechs Wochen statt, der ganze Versuch währte 18 Wochen, da, wie erwähnt, die Spaltung des Fettes im Pilze selbst etwa vier Monate in Anspruch nimmt. Alle Proben befanden sich in mit Filtrierpapier verschlossenen Gläsern und kamen gemeinsam in ein Wasserbad, welches während der ganzen Zeit auf 40 bis 45° C. erwärmt wurde. Es wurde gleichzeitig die Säurezahl der Fette und der mit Pilzpulver gemischten Proben ermittelt. Die Säurezahl des im Pilzpulver enthaltenen Fettes wurde zu verschiedener Zeit zweimal bestimmt und ergab denselben Wert, so daß sie während der Versuchsdauer als konstant angesehen werden kann.

I. Probe. 60 *g* Ricinusöl, 20 *g* Pilzpulver, 10 *g* Wasser.

Nach 6 Wochen:

11·59 *g* des Ricinusöles ohne Pilzzusatz verbrauchten 0·8 $cm^3$ $^1/_2$ n. Lauge.

10·633 *g* desselben Öles mit Pilzzusatz verbrauchten 31·45 $cm^3$ $^1/_2$ n. Lauge.

Nach 12 Wochen:

10·140 *g* des Ricinusöles verbrauchten 0·85 $cm^3$ $^1/_2$ n. Lauge.

9·028 *g* des Öles mit Pilzzusatz verbrauchten 28·1 $cm^3$ $^1/_2$ n. Lauge.

Nach 18 Wochen:

1·927 *g* Ricinusöl verbrauchten 0·20 $cm^3$ zur Neutralisation und 12·4 $cm^3$ zur vollständigen Verseifung.

8·110 *g* Ricinusöl mit Pilzzusatz verbrauchten 25·5 $cm^3$ $^1/_2$ n. Lauge.

II. Probe. 60 *g* Rüböl, 20 *g* Pilzpulver, 10 *g* Wasser.

Nach 6 Wochen:

8·30 *g* Rüböl verbrauchten 1·9 $cm^3$ $^1/_2$ n. Lauge.

9·220 *g* Rüböl mit Pilzzusatz verbrauchten 36·2 $cm^3$ $^1/_2$ n. Lauge.

Nach 12 Wochen:

7·410 *g* Rüböl verbrauchten 1·7 $cm^3$ $^1/_2$ n. Lauge.

8·844 *g* Rüböl mit Pilzzusatz verbrauchten 39·2 $cm^3$ $^1/_2$ n. Lauge.

Nach 18 Wochen:

1·893 *g* Rüböl verbrauchten 0·45 $cm^3$ zur Neutralisation und 11·85 $cm^3$ zur vollständigen Verseifung.

7·228 *g* Rüböl mit Pilzzusatz verbrauchten 32·6 $cm^3$ $^1/_2$ n. Lauge.

III. Probe. 60 *g* gereinigtes Kokosfett (Kunerol), 20 *g* Pilzpulver, 10 *g* Wasser.

Nach 6 Wochen:

9·320 *g* Kunerol verbrauchten 0·1 $cm^3$ $^1/_2$ n. Lauge.

9·488 *g* Kunerol mit Pilzzusatz verbrauchten 42·8 $cm^3$ $^1/_2$ n. Lauge.

Nach 12 Wochen:

9·551 *g* Kunerol verbrauchten 0·2 $cm^3$ $^1/_2$ n. Lauge.

9·798 *g* Kunerol mit Pilzzusatz verbrauchten 50·4 $cm^3$ $^1/_2$ n. Lauge.

Nach 18 Wochen:

3·830 *g* Kunerol verbrauchten 0·15 $cm^3$ zur Neutralisation und 34·4 $cm^3$ zur vollständigen Verseifung.

8·282 *g* Kunerol mit Pilzzusatz verbrauchten 43·8 $cm^3$ $^1/_2$ n. Lauge.

Die in 10 *g* Pilzpulver enthaltenen freien Fettsäuren verbrauchten 3·15 $cm^3$ $^1/_2$ n. Lauge zur Neutralisation.

Die erhaltenen Resultate, welche nach der oben angedeuteten Berechnungsweise gewonnen wurden, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, welche ohne weitere Erläuterung verständlich ist.

Tabelle 2.

| Versuchsdauer in Wochen | Ricinusöl | | | | Rüböl | | | | Kunerol | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Säurezahl | | Verseifungszahl | Prozent Fett gespalten | Säurezahl | | Verseifungszahl | Prozent Fett gespalten | Säurezahl | | Verseifungszahl | Prozent Fett gespalten |
| | ohne Pilzzusatz | mit Pilzzusatz | | | ohne Pilzzusatz | mit Pilzzusatz | | | ohne Pilzzusatz | mit Pilzzusatz | | |
| 6 | 1·93 | 79·5 | 180·1 | 43 | 6·41 | 106·8 | 175·2 | 61 | 0·30 | 123·3 | 251·4 | 49 |
| 12 | 2·3 | 84·2 | 180·1 | 46·5 | 6·5 | 121·1 | 175·2 | 69 | 0·6 | 141·2 | 251·4 | 56 |
| 18 | 2·9 | 85·0 | 180·1 | 47 | 6·65 | 123·3 | 175·2 | 70 | 1·0 | 145·0 | 251·4 | 58 |

Aus den bisher gewonnenen Resultaten ergibt sich mit Bestimmtheit, daß im Fliegenpilz eine Substanz enthalten ist, welche eine langsame, aber weitgehende Spaltung verschiedener Fette bewirkt; diese Spaltung kann wohl nur als eine fermentative Verseifung betrachtet werden. Aber die Unterschiede gegenüber den bisher bekannt gewordenen fermentativen Fettspaltungen sind sehr erheblich. Vor allem fällt die Langsamkeit des Vorganges auf. Schon das im Pilze selbst vorhandene Fett, welches infolge innigerer Berührung mit dem Ferment, feinerer Verteilung und wohl auch infolge seiner chemischen Beschaffenheit bezüglich seiner Spaltung unter günstigeren Bedingungen steht wie die fremden, mit dem Pilzpulver gemischten Fette, bedarf Monate, bis der Verseifungsvorgang beendet ist, ohne daß derselbe auch nur annähernd quantitativ verliefe (es werden etwa 78 % gespalten). Bei den fremden Fetten wird die Reaktionsgeschwindigkeit schon nach 12 Wochen so klein, daß, wie aus Tabelle 2 ersichtlich, die Zunahme des Säuregehaltes kaum mehr analytisch kontrollierbar ist, um so weniger, als die Bestimmungsweise keine ganz zufriedenstellende ist. (Die Beseitigung der letzten Anteile des Petroläthers aus den Extrakten ist, wenn sich leichter flüchtige Fettsäuren vorfinden, wie beim Kunerol, ohne Verluste an letzteren nicht möglich.) Begreiflicherweise ist auch der Prozentsatz verseiften Fettes unter diesen Umständen geringer wie beim Pilzfett selbst. Immerhin wird in den bisher untersuchten Fällen meist mehr als die Hälfte gespalten. Am besten verseifte sich, wie die Versuche ergaben, Rüböl, ebenso werden auch Olivenöl und Talg gut gespalten, weniger leicht Kokosfett (Kunerol), am schwierigsten Ricinusöl. Das erstgenannte Fett steht dem Pilzfett an Spaltungsfähigkeit kaum nach (70 %). Es ist ja auch von vornherein zu erwarten gewesen, daß die chemische Beschaffenheit der zur Verwendung kommenden Fette von wesentlichem Einfluß auf den Vorgang sein muß.

Ein anderer bemerkenswerter Umstand ist der, daß nicht — wie beim Ricinusferment — ein Säurezusatz den Vorgang beschleunigt. Der Pilzsaft reagiert zwar sauer (100 $cm^3$ desselben brauchen zur Neutralisation 3·9 $cm^3$ $^1/_2$ n. Lauge), ebenso der wässerige Extrakt der getrockneten Pilze (siehe unten

Propionsäure). Aber aus Tabelle 1 ist zu ersehen, daß weder Zusatz von verdünnter Schwefelsäure noch von verdünntem Ammoniak die Reaktionsgeschwindigkeit merkbar beeinflußt.

Die Isolierung oder auch nur die Anreicherung des Fermentes ist mir bisher nicht gelungen. Ich vermute, daß die geringe Menge desselben eine Hauptursache ist, daß der Prozeß so langsam und unvollständig verläuft. Bisher habe ich nur so viel festgestellt, daß das fragliche Ferment in Wasser nicht löslich ist (Vorversuch 1) und daß die Extraktion des Fettes mit kaltem Petroläther die Wirkung des Pilzpulvers nicht beeinträchtigt (Tabelle 1).

Mit Rücksicht auf die mitgeteilten Erfahrungen möchte ich die vorliegende Reaktion nicht der Fettspaltung durch das Ricinusferment unmittelbar an die Seite stellen; eine größere Ähnlichkeit scheint mir der Fall mit der sogenannten Selbstspaltung des Palmöles (auch des Palmkernöles) aufzuweisen, soweit man nach den bisher vorliegenden Angaben urteilen darf.

Jedenfalls erscheinen mir die bisher gewonnenen Resultate bemerkenswert genug, um eine weitere Verfolgung des Gegenstandes zu rechtfertigen. Ich gedenke daher, die Versuche nach zwei Richtungen hin fortzusetzen: erstens sollen verschiedene andere Pilzarten in Untersuchung genommen werden, da, soweit aus den sehr spärlichen und unvollständigen Angaben über Pilzfette zu entnehmen ist, auch andere Pilze erhebliche Mengen freier Fettsäuren enthalten, und zweitens soll die Isolierung oder wenigstens die Anreicherung des fettspaltenden Stoffes angestrebt werden.

**Ergosterin.** Auf die wahrscheinliche Anwesenheit dieses Körpers ist bereits in der I. Abhandlung hingewiesen worden. Im folgenden beschreibe ich seine Isolierung und Identifizierung. In dem mit kaltem Ligroin bereiteten Extrakt findet sich nur sehr wenig Ergosterin, da dasselbe nur in heißem Petroläther leicht löslich ist. Zu seiner Gewinnung benützt man am besten den ohne vorhergehende Benzinextraktion gewonnenen alkoholischen Auszug. Derselbe wird nach Entfernung des Lösungsmittels mit der zwei- bis dreifachen Menge heißen Wassers angerührt, wobei sich an der Oberfläche eine dicke Emulsion

in reichlicher Menge abscheidet. Dieselbe wird abgetrennt und längere Zeit auf dem Wasserbad erhitzt, wobei sich die fettigen Substanzen klar abtrennen, während der wässerige Anteil mit der übrigen zur Gewinnung des Muscarins dienenden wässerigen Lösung vereinigt wird. Die geschmolzene Fettmasse wird erkalten gelassen und sodann die Hauptmenge des flüssiggebliebenen Anteiles abfiltriert. Der Rückstand wird in der zwei- bis dreifachen Menge siedenden Petroläthers gelöst, worauf sich beim Abkühlen und vier- bis sechsstündigem Stehen in der Kälte das Ergosterin in gut filtrierbaren Nadeln abscheidet. Die braune, noch schmierige Rohabscheidung wird auf Tonplatten gestrichen, um Ölsäure u. dgl. zu beseitigen. Nun löst man in heißem Alkohol, welchem man so viel einer starken Lauge zusetzt, daß die Lösung nach halbstündigem Kochen noch deutlich alkalisch reagiert, wobei ein zu großer Überschuß an Lauge zu vermeiden ist. Beim Erkalten kristallisiert die Substanz in mehr oder weniger gelb gefärbten Blättchen aus. Die vollständige Reinigung erfordert oftmaliges Umkristallisieren aus siedendem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle (Anwendung des Heißwassertrichters!) und ist natürlich mit erheblichem Substanzverlust verbunden. Der Schmelzpunkt ist schließlich konstant 154°. Die Benützung anderer Lösungsmittel bei der Reinigung bietet keine Vorteile.

Den von Tanret[1] angegebenen Eigenschaften ist noch hinzuzufügen: Die aus Alkohol gewonnenen Kristallblätter sind wahrscheinlich rhombisch (siehe Fig. 1), obwohl häufig verzogene Kristalle von monoklinem Aussehen vorkommen. Aus siedendem Petroläther erhält man feine Nadeln (Fig. 2), doch scheidet sich die Substanz auch bisweilen gallertig aus. Aus Benzol, in welchem Ergosterin sehr leicht löslich ist, kristallisiert es in Nadeln, ebenso aus Aceton und Schwefelkohlenstoff. Es ist auch löslich in Methylalkohol und Chloroform.

Die Reaktion mit konzentrierter Schwefelsäure und Chloroform stimmt mit der von Tanret angegebenen überein, d. h.

[1] Journal de pharmacie et de chimie (5), 19, 225.

die Schwefelsäure färbt sich schön rot, während das Chloroform fast farblos bleibt. Charakteristisch fand ich noch folgendes

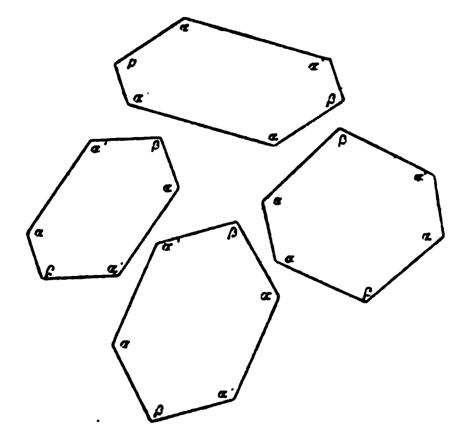


Fig. 1.

$\alpha = \alpha' = 127°.$
$\beta = 106°.$

Vergrößerung 150 fach.

Verhalten: Fügt man der obigen Lösung etwas Wasser hinzu und schüttelt durch, so färbt sich die Schwefelsäure schön

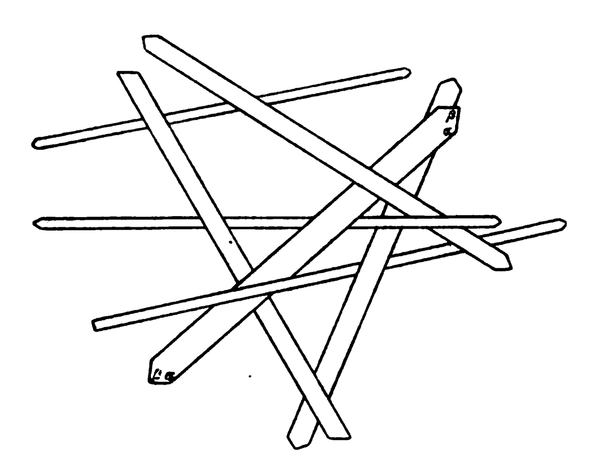


Fig. 2.

Vergrößerung 60 fach.

grün, welche Farbe lange bestehen bleibt und endlich in Blau übergeht, während sich an der Oberfläche ein weißer Niederschlag abscheidet. Das Chloroform bleibt farblos. Mit wenig Jod und konzentrierter Schwefelsäure färbt sich die Chloroformlösung tief karminrot, die Schwefelsäure gelbrot mit hellgrüner Fluoreszenz.

Übergießt man einige Kriställchen des Ergosterins mit Essigsäureanhydrid und fügt einen Tropfen konzentrierte Schwefelsäure hinzu, so entsteht eine prachtvoll purpurne Färbung, welche rasch in ein dunkles Blaugrün übergeht. Auch hier entsteht mit Wasser eine schöne smaragdgrüne Färbung.

Das Acetylprodukt, durch mehrstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid gewonnen, bildet schöne Kristallblätter, welche, wie Tanret angibt, in Alkohol schwer löslich sind und den Schmelzpunkt 169° besitzen. Seine Reinigung gelingt leicht, selbst bei unvollständig gereinigtem Ausgangsmaterial, durch Kristallisieren aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol. Eine tiefgehende Zersetzung beim Schmelzen konnte ich im Gegensatze zu Tanret nicht beobachten.

Die Analyse ergab:

0·242 *g* Substanz gaben 0·725 *g* $CO_2$ und 0·229 *g* $H_2O$.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{28}H_{42}O_2$ |
|---|---|---|
| C ......... | 81·69 | 81·95 |
| H ......... | 10·51 | 10·24 |

Die Substanz ist auch leicht löslich in Chloroform. Mit Schwefelsäure und Chloroform tritt keine Farbenreaktion ein. Die Reaktion mit Essigsäureanhydrid ist natürlich dieselbe wie beim Ergosterin selbst.

Die Ausbeute an Ergosterin aus dem Fliegenpilz beträgt etwa 0·1 bis 0·2% (auf luftrockenes Material gerechnet). Über einige neue Derivate dieses Körpers wird später berichtet werden.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß das Ergosterin in Pilzen ziemlich allgemein verbreitet ist. Wenn auch bisher nur in einem Falle, nämlich bei *Lactarius piperatus*,[1] die Identität der betreffenden Substanz mit dem Ergosterin des Mutterkornes festgestellt worden ist, so ist doch die Vermutung naheliegend, daß die mehrfach in der Literatur über Pilzstoffe vorkommenden Angaben[2] über cholesterinartige Substanzen, welche als Cholesterin selbst, als Phytosterin u. s. w., jedoch ohne analytische Daten, beschrieben werden, sich auf den oben genannten Körper beziehen. Auf die abweichenden Schmelzpunktsbestimmungen möchte ich kein großes Gewicht legen, da, wie bereits erwähnt, die vollständige Reinigung des Ergosterins bis zur Erreichung eines konstanten Schmelzpunktes namentlich bei Aufarbeitung größerer Substanzmengen sehr umständlich ist.

**Amanitol.** Mit diesem Namen will ich vorläufig eine Substanz bezeichnen, welche man in geringer Menge erhält, wenn man Fliegenpilzpulver mit Wasserdampf destilliert. Es gehen fast farblose, ölige Tröpfchen über, welche in der Vorlage zu feinen, weißen Flocken erstarren und in heißem Äther und Petroläther löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt etwa bei 40°. Die Substanz ist in Lauge unlöslich, reagiert neutral und besitzt einen eigenartigen, fast an Petersilie erinnernden Geruch. Ich vermute, daß hier ein der Terpenreihe angehöriger Körper vorliegt, konnte jedoch bisher keine zur Analyse ausreichende Menge reiner Substanz gewinnen.

Ich kann meinen Bericht über die in Petroläther löslichen Körper des Fliegenpilzes nicht schließen, ohne einige Angaben der älteren Literatur zu erwähnen, welche sich auf das Vorkommen von Lichensterinsäure und Agaricin im Fliegenpilz

[1] Gérard, Chem. Zentralblatt, 1891, I, 363.

[2] Im *Lactarius vellereus*, Gérard, l. c.

In *Psalliota campestris*, als Cholesterin beschrieben. A. Zega, Chemiker-Zeitung, 1900, 285. Siehe auch weiter unten Agaricin.

In *Boletus luridus*, R. Böhm, Chem. Zentralblatt, 1885, 250.

In *Polysaccum pisocarpium*, K. Fritsch, Chem. Zentralbl., 1889, I, 543. Wird als Cholesterin beschrieben. Fritsch fand auch Cholesterin in *Boletus edulis* und *Cantharellus cibarius*. Ob er die Identität sicher nachgewiesen hat, ist nicht angegeben. R. Böhm (l. c.) teilt mit, daß auch in mehreren andern Pilzarten cholesterinartige Körper vorkommen.

beziehen. Was die erstgenannte Substanz betrifft, so hätte mir bei der eingeschlagenen Arbeitsweise und der großen Menge Fett, welche zur Verfügung stand, ihre Anwesenheit auch dann nicht leicht entgehen können, wenn dieselbe nur in vergleichsweise geringer Menge vorhanden wäre. Bolley[1] hatte aus dem Verhalten des $NH_4$- und Ag-Salzes einer von ihm aus dem Fliegenpilz gewonnenen Fettsäure auf Lichensterinsäure geschlossen und Kaiser[2] stützte seine Behauptung von der Anwesenheit der Säure auf eine schlecht stimmende Bleibestimmung in einer zugestandenermaßen unreinen Substanzprobe, wobei noch zu berücksichtigen ist, daß die Prozentzahlen für den Metallgehalt nicht allzu weit voneinander entfernt liegen [$(C_{14}H_{23}O_3)_2Pb$ hat 30·21%, $(C_{16}H_{31}O_2)_2Pb$ hat 28·86% Pb, Kaiser fand 31·93%). Es ist daher als sicher anzunehmen, daß hier unreine Palmitinsäure vorgelegen hatte und daß Lichensterinsäure im Fliegenpilzfett nicht vorkommt.

Was das sogenannte Agaricin betrifft, so besteht kein Zweifel darüber, daß unter diesem Namen zwei ganz verschiedene Substanzen in der Literatur vorkommen. Der Körper, welcher von Gobley[3] aus dem Champignon mit Äther extrahiert wurde, den Schmelzpunkt 148 bis 150° besitzt und nach Boudier[4] auch im Fliegenpilz enthalten sein soll, ist jedenfalls nichts anderes als Ergosterin. Doch ist der Nachweis, daß das Agaricin des Champignons mit Ergosterin identisch ist, noch nicht strikte erbracht. Das Agaricin Schoonbrodt's[5] hingegen ist nach Darstellungsweise und Eigenschaften nichts anderes als Mannit. Der Name Agaricin ist also aus der Literatur vorläufig zu streichen.

Im Petrolätherextrakt des Fliegenpilzes sind nunmehr folgende Körper nachgewiesen:

1. Buttersäure (als Glyzerid),
2. Ölsäure (frei),

---

[1] Annal. pharm., 86, p. 44 (1853).

[2] Chem. Untersuchung des *Agaricus muscarius*. Göttinger Dissertation, 1862, p. 28.

[3] Journal d. Pharm. (3), 29, 81.

[4] Die Pilze, bearbeitet von Th. Husemann, Berlin 1867.

[5] Jahresber. über die Fortschritte der Chemie, 1864, 613.

3. Palmitinsäure (frei und als Glyzerid),
4. Glyzerin (als Glyzerid),
5. Lecithin,
6. Ergosterin (frei),
7. Amanitol,
8. stark nach Pilzen riechendes ätherisches Öl.

## In Alkohol lösliche Substanzen.

Zur Extraktion wurde käuflicher absoluter Alkohol verwendet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels, Auflösen des Rückstandes in Wasser und Beseitigung des Fettes (siehe Ergosterin) wird die Lösung mit basischem Bleiacetat (1 Gewichtsteil PbO auf 2 Gewichtsteile kristallisierten Bleizucker) gefällt. Im folgenden sollen zunächst die aus dieser Bleifällung isolierbaren Körper besprochen werden.

**I. Durch Bleiacetat fällbare Körper.** Die Menge derselben ist ziemlich groß. Die gelblichbraunen Bleisalze werden mit heißem Wasser angerührt und nochmals filtriert, da ein einfaches Waschen zur Beseitigung des massenhaft vorhandenen Mannits nicht genügt. Die Waschwässer laufen rotgelb ab, da die Bleifällung des gelbroten Pilzfarbstoffes merklich löslich ist. Schließlich wird die Bleifällung abgepreßt. Der Gehalt an Salzen unorganischer Säuren ist gering, wie die Analyse des im Exsikkator getrockneten Produktes ergab (60% Pb, 0·1% $SO_4$, 0·63% $PO_4$, 2·63% Cl). Die Bleisalze werden mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, Spuren gelösten Bleies mit Schwefelwasserstoff und die überschüssige Schwefelsäure mit der analytisch bestimmten Menge Ätzbaryt beseitigt. Die Lösung wird dann im Kohlensäurestrom eingedampft.

**Propionsäure.** Das hiebei erhaltene Destillat zeigt einen eigentümlichen Fettsäuregeruch, welcher schon bemerkbar wird, wenn man die Bleisalze mit Schwefelsäure zerlegt. Ich habe versucht, aus dem Destillat durch Neutralisation mit Soda, Eindampfen und Zerlegen des Salzgemisches mit Schwefelsäure die fragliche Säure zu isolieren. Leider gelang es jedoch nicht, dieselbe von der aus dem basischen Bleiacetat stammenden Essigsäure zu trennen. Man kann jedoch die flüchtige Säure gewinnen, wenn man den gepulverten Pilz direkt mit sehr

verdünnter Schwefelsäure destilliert, wie dies seinerzeit Bornträger[1] getan hat. Das Destillat wird vom Amanitol (s. o.) abfiltriert, mit Soda neutralisiert, eingedampft und der Rückstand einige Male aus Alkohol umkristallisiert. Da bereits von Bornträger eine vollständige Analyse des Barytsalzes vorliegt, begnügte ich mich zur Kontrolle mit einer Na-Bestimmung.

1·023 *g* Substanz (bei 120° getrocknet) gaben 0·761 *g* $Na_2SO_4$.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_3H_5O_2Na$ |
|---|---|---|
| Na ........ | 24·09 | 23·96 |

Der Geruch der Säure und ihres Äthylesters stimmt mit dem Geruche der entsprechenden synthetischen Produkte überein.

Hiedurch wird die Angabe Bornträger's, daß hier Propionsäure vorliegt, bestätigt. Ihr Vorkommen im Bleiniederschlag erklärt sich daraus, daß Propionsäure, wie ich mich durch Versuche mit dem synthetischen Produkt überzeugt habe, aus schwach saurer Lösung durch einen genügenden Überschuß von basischem Bleiacetat gefällt wird. Die Säure ist teils als Salz, teils auch in freiem Zustand im Pilz vorhanden, da man auch beim Destillieren mit Wasser allein — wenn auch sehr geringe Mengen derselben — erhält.

**Fumarsäure.** Der nach der Destillation erhaltene dunkle Rückstand scheidet nach längerem Stehen im Exsikkator eine kristallinische Substanz aus, welche man jedoch bequemer erhält, wenn man den Sirup gleich mit reichlichen Mengen Äther ausschüttelt. Der ätherische Extrakt besteht nach Beseitigung des Lösungsmittels aus einer stark gelb gefärbten kristallisierten Substanz. Zur Reinigung wird dieselbe oftmals unter jedesmaligem Zusatze von Tierkohle aus siedendem Wasser umkristallisiert. Die Reinigung kann zum Schluß auch aus Äther erfolgen.

Der Körper ist eine Säure und bildet weiße Blättchen, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind. Er sublimiert,

[1] Neues Jahrbuch der Pharmazie, Speier 1857, p. 222.

ohne zu schmelzen, über 200° und ist bei 260° unter Hinterlassung eines geringen kohligen Rückstandes vollständig verflüchtigt.

Die Elementaranalyse ergibt:

0·3215 *g* im Exsikkator getrockneter Substanz gaben 0·108 *g* $H_2O$ und 0·4905 *g* $CO_2$.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_4H_4O_4$ | Berechnet für $C_4H_6O_4$ |
|---|---|---|---|
| C ...... | 41·52 | 41·38 | 40·67 |
| H ...... | 3·73 | 3·44 | 5·08 |

Das schwer lösliche Barytsalz wurde erhalten, indem die Säure mit Ätznatron genau neutralisiert und die Lösung in der Siedehitze mit $BaCl_2$ gefällt wurde. Es bildet einen feinkörnigen Niederschlag, der nach gründlichem Waschen und Trocknen analysiert wurde.

0·382 *g* Substanz gaben 0·356 *g* $BaSO_4$.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_4H_2O_4Ba$ |
|---|---|---|
| Ba......... | 54·79 | 54·58 |

Das Cu-Salz wird aus der Lösung der freien Säure mit Kupferacetat als blauer Niederschlag gefällt. Auch das Silbersalz ist in Wasser sehr schwer löslich. Aus der Analyse der Säure und ihres Salzes sowie aus den übrigen angeführten Tatsachen geht zur Evidenz hervor, daß die Säure Fumarsäure ist. Bezüglich dieser Substanz ist zu bemerken, daß sie schon mehrere Chemiker in Händen gehabt haben, aber stets in zu geringer Menge, um eine gründliche Untersuchung vornehmen zu können. Apoiger[1] titrierte sie und bestimmte den Silbergehalt des Salzes, wonach er sie als Bernsteinsäure

[1] Repert. für Pharm. (3), VII, 289 vom Jahre 1851 und Vierteljahrsschr. für prakt. Pharmazie, II, 481 vom Jahre 1853.

ansprach, Dessaignes[1] vermutete mit Recht, daß hier Fumarsäure vorliege, während Kaiser[2] mit großer Bestimmtheit die Ansicht aussprach, daß die Säure Bernsteinsäure sei, obwohl ihn schon das Verhalten derselben im Kapillarrohr über die Unrichtigkeit seiner Anschauung hätte aufklären müssen. Ich kann an dieser Stelle den Vorwurf nicht unterdrücken, daß die Angaben Kaiser's, wie ich mich wiederholt überzeugt habe, durchaus nicht verläßlich sind. Nunmehr ist sichergestellt, daß die fragliche Säure Fumarsäure ist und damit werden auch die weitläufigen Erörterungen Kaiser's über die Bildungsart der vermeintlichen Bernsteinsäure im Pilze selbst gegenstandslos. Wie bekannt, ist Fumarsäure bereits in andern Pilzen gefunden worden, nämlich in *Polyporus pseudoigniarius* von Dessaignes[3] und *Agaricus piperatus* von Bolley.[4] Sie soll nach dem erstgenannten Autor auch in *Agaricus torminosus*[5] vorkommen. Sie dürfte also in Pilzen allgemeiner verbreitet sein.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

---

1 Compt. rend., XXXVII, 782 vom Jahre 1854.

2 L. c., p. 19.

3 Liebig's Ann., 89, 120.

4 Liebig's Ann., 86, 44.

5 Zur Nomenklatur sei bemerkt, daß oben die alten, der chemischen Literatur entnommenen Speziesnamen angeführt wurden. Die heutigen botanischen Namen der beiden letztgenannten Pilze sind: *Galorrheus piperatus* L. und *G. torminosus* Schaeff.

# Berichtigung über die Diaminosäuren aus Caseïn und Gelatine

von

**Zd. H. Skraup,**
w. M. k. Akad.

**Aus dem chemischen Institute der Universität Graz.**

**(Vorgelegt in der Sitzung am 6. April 1905.)**

Unter den hydrolytischen Spaltungsprodukten des Caseïns habe ich unter anderem die Diaminoglutar- und die Diaminoadipinsäure beschrieben und diese beiden Säuren auch aus der Gelatine erhalten.

Beide Angaben sind unrichtig. Die vermeintliche Diaminoadipinsäure ist nichts anderes als *d*-Alanin und die Diaminoglutarsäure ein Gemenge von *d*-Alanin mit Glycocoll.

Bemerkenswert ist, daß aus käuflichem Caseïn, das nach Hammarsten gereinigt ist, regelmäßig die Gemenge von Alanin mit Glycocoll isoliert wurden, während eine andere Caseïnsorte sofort reines Alanin gab, in welchem eine Beimengung von Glycocoll nicht nachzuweisen war.

# Über die Dichten von Soda- und Ätznatronlösungen

von

**Rudolf Wegscheider,** k. M. k. Akad., und **Heinrich Walter.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. März 1905.)

Zum Zwecke der Berechnung von Versuchen über das Gleichgewicht bei der Kaustizierung der Soda und die Existenzbedingungen der Natriumcalciumcarbonate war die angenäherte Kenntnis der Dichten von Laugen, die Soda und Ätznatron enthalten, bei verschiedenen Temperaturen erforderlich.

In der Literatur haben wir diesbezügliche Angaben über gemischte Lösungen nicht auffinden können und auch die vorliegenden Bestimmungen über reine Soda- und Ätznatronlösungen befriedigten unsere Bedürfnisse nicht durchwegs.

Die Dichte von Sodalösungen mit 0 bis 14·24% $Na_2CO_3$ bei 15° ist durch Versuche von Gerlach, die von Lunge berechnet wurden,[1] bekannt. Für 30° liegen Versuche von Lunge vor,[2] die von 13·79 bis 27·97% $Na_2CO_3$ reichen. Die Wärmeausdehnung von Lösungen mit 5 und 15% $Na_2CO_3$ zwischen 0° und 100° ist von Gerlach untersucht worden.[3]

Lunge[4] gibt ferner eine ausgeglichene Tabelle für die Abhängigkeit des spezifischen Gewichtes verdünnter und konzentrierter Sodalösungen von der Temperatur, die von 0° bis

[1] Vergl. Landolt-Börnstein, Tabellen, II. Aufl., p. 220.

[2] Ebendaselbst.

[3] Jahresbericht f. Ch., 1859, p. 48.

[4] Lunge, Taschenbuch für die Soda-, Pottasche- und Ammoniakfabrikation, III. Aufl., Berlin, Springer, 1900, p. 218 bis 221.

100° reicht. Auf welchen Versuchen sie beruht, ist uns nicht bekannt geworden.

Für 16° haben Kohlrausch und Hallwachs[1] insbesondere die Dichten sehr verdünnter Lösungen mit großer Genauigkeit bestimmt. Ferner liegen genaue Versuche von Bremer[2] vor, die sich auf Lösungen mit 3·2, 4·8, 7·5 und 11·3 *g* $Na_2CO_3$ für 100 *g* Wasser bei Temperaturen zwischen 16° und 75° beziehen; nur eine Bestimmung wurde bei 99·7° ausgeführt. Bremer stellt seine Versuche durch die Formeln: Dichte $= d_0(1-at-bt^2)$, $d_0 = 1+\alpha p$, $a = c_1+xp$, $b = c_2-\xi p$ dar, worin $t$ die Temperatur, $p$ Gramme Natriumcarbonat in 100 *g* Wasser, $\alpha$, $c_1$, $c_2$, $x$, $\xi$ Konstante sind. Inwieweit diese Formeln für konzentriertere Lösungen anwendbar sind, bleibt zweifelhaft. Endlich liegen verschiedene gelegentlich zu bestimmten Zwecken ausgeführte Dichtenbestimmungen vor.[3]

Für Ätznatron liegen (abgesehen von den Bestimmungen Tünnermann's) drei Tabellen vor, die sich auf 15° beziehen, nämlich die von Schiff-Gerlach[4] bis 70% NaOH, die von Lunge[5] bis 49% und die genauere und meist etwas niedrigere Werte gebende von Pickering[6] bis 50% NaOH. Ferner hat Mac Gregor[7] angegeben, daß für verdünnte Lösungen (mit einigen Prozenten NaOH) die Dichte bei 18° gleich ist der Dichte des Wassers bei derselben Temperatur $+0·014563\,p$, wo $p$ der Prozentgehalt ist.

Sehr verdünnte Lösungen sind von Tammann[8] untersucht worden. Endlich hat Lunge ebenso wie für Soda auch

---

[1] Wiedemann's Ann., 50, p. 122 (1893).

[2] Rec. trav. chim., 7, p. 269 ff. (1888); Zeitschr. für physik. Chemie, 3, p. 435 (1889).

[3] Vergl. z. B. das Generalregister zu Bd. I bis XXIV der Zeitschr. für physik. Chemie.

[4] Vergl. Landolt-Börnstein, Tabellen, II. Aufl., p. 222.

[5] Lunge, Taschenbuch etc., p. 222.

[6] Vergl. Dammer, Handbuch der anorg. Chemie, II, 2, 119.

[7] Jahresber. für Chemie, 1890, p. 205; Beiblätter zu den Ann. der Physik und Chemie, XIV, 728, 1072.

[8] Zeitschr. für physik. Chemie, XVI, p. 94 (1895); vergl. ferner Generalregister zu Bd. I bis XXIV der Zeitschr. für physik. Chemie.

für Ätznatron eine Tabelle über die Abhängigkeit des spezifischen Gewichtes von der Temperatur gegeben.[1]

Über die Dichte gemischter (Soda- und Ätznatron enthaltender) Lösungen geben diese Mitteilungen überhaupt keinen Aufschluß. Die Dichte konzentrierterer Soda- und Ätznatronlösungen bei höherer Temperatur kann nur aus den Lungeschen Tabellen entnommen werden, deren Genauigkeit in diesem Bereich aus den uns bekannt gewordenen Versuchen nicht beurteilt werden kann.

Der eine von uns hat daher einige Dichtebestimmungen ausgeführt. Wenn ihre Zahl auch klein ist, sollen sie doch mitgeteilt werden, da sie immerhin eine annähernde Schätzung der Dichten ermöglichen, die für Korrektionsrechnungen und technische Zwecke brauchbar sein kann.

## Versuche.

Von **H. Walter.**

Die Dichtebestimmungen wurden meist pyknometrisch gemacht. Außerdem wurden einige Bestimmungen an gemischten Lösungen durch Wägung der aus einer kalibrierten Pipette auslaufenden Mengen gemacht und die Ausdehnung dieser Lösungen in einer Meyerhoffer-Saunders'schen Pipette[2] bestimmt.

Im folgenden bedeuten:

$d$ = Dichten, bezogen auf Wasser von 4° als Einheit;
$d_t$ = Dichten bei der Temperatur $t$, auf diese Einheit bezogen;
$d_w$ = Dichten von reinem Wasser;
$t$ = Temperatur;
$N_t$ = Normalität der Lösung bei $t^\circ$ (Grammäquivalente im Liter der Lösung bei der Temperatur $t$, wobei $^1/_2\,Na_2CO_3 =$ $= 53\cdot05$, $NaOH = 40\cdot06$ gesetzt ist);
$P$ = Prozentgehalt der Lösung;
$p$ = Gramm $Na_2CO_3$ beziehungsweise $NaOH$ für 100 $g$ Wasser.

---

[1] Lunge, Taschenbuch etc., p. 224 bis 227.

[2] Zeitschr. für physik. Chemie, XXVIII, p. 466 (1899).

In gemischten Lösungen sind die auf $Na_2CO_3$ bezüglichen Größen mit $N'$ und $P'$, die auf NaOH bezüglichen mit $N''$ und $P''$ bezeichnet.

## Pyknometrische Versuche.

Es wurde ein Pyknometerfläschchen verwendet, dessen Stöpsel mit einer Kapillare versehen war und welches bei 15° 32·967 *cm*³, bei 60° 32·999 *cm*³, bei 80° 33·020 *cm*³ faßte. Die Einzelwerte wichen von den Mittelwerten um höchstens ungefähr 0·01 *cm*³ ab.

Das mit der vorgewärmten Lösung beschickte Pyknometer stand fast bis an den Rand 10 Minuten in einem Thermostaten, dessen Temperatur auf ± 0·3° konstant gehalten wurde, ehe der Flüssigkeitsüberschuß an der Kapillare beseitigt wurde. Dann wurde rasch abgekühlt und gewogen. Die Verdunstung bewirkte keinen erheblichen Fehler, da das mit reinem Wasser gefüllte Pyknometer bei Zimmertemperatur in einer Stunde nur einen Gewichtsverlust von 3 *mg* erlitt.

Die Dichten sind (mit zwei Ausnahmen) Mittelwerte von zwei Bestimmungen. Bei 60° war der Unterschied zweier zusammengehöriger Pyknometerwägungen im Mittel 10·5 und höchstens 22 *mg*. Bei 80° waren diese Unterschiede 26 und 52 *mg*. Da die Abweichungen vom Mittelwerte die Hälfte dieser Beträge sind, kann die Ungleichmäßigkeit der Pyknometerfüllung die Dichten bei 60° höchstens um 3, bei 80° um 8 Einheiten der vierten Dezimale beeinflussen. Hierin ist der Fehler durch die Ungenauigkeit der Temperatureinstellung bereits enthalten, der höchstens zwei Einheiten der vierten Dezimale erreichen kann.

Der durch das Pyknometervolum in die Rechnung eingehende Fehler beeinflußt die Dichte ebenfalls um weniger als 2 Einheiten der vierten Dezimale. Demgemäß sind die Dichtebestimmungen bei 60° wahrscheinlich bis auf einige Einheiten der vierten Dezimale sicher; bei 80° ist die vierte Dezimale ganz unsicher, die dritte dagegen als sicher zu betrachten.

Die Wägungen wurden auf den leeren Raum reduziert. Die so erhaltenen Dichten sind im folgenden mit $d_1$ bezeichnet.

Die Gehaltsbestimmung der Lösungen wurde durch Titration von ungefähr 5 $cm^3$ der Lösung (abgemessen bei der Temperatur der Dichtebestimmung) mit ungefähr Halbnormalsalzsäure und Methylorange als Indikator vorgenommen. Die Pipette wurde bei 15° mit einem wahrscheinlichen Fehler von 0·01% geeicht und das Volum bei höherer Temperatur unter Annahme des kubischen Ausdehnungskoeffizienten für Glas $= \frac{1}{40.000}$ berechnet.

Die Lösung wurde bei der Temperatur der Dichtebestimmung abgemessen und zunächst in einem Wägegläschen gewogen. Hiedurch ergab sich ein zweiter Wert der Dichte, der mit folgendem unter $d_2$ mitgeteilt ist.

$d_2$ ist natürlich unsicherer als $d_1$ und wurde deshalb bei der rechnerischen Bearbeitung der Zahlen nicht berücksichtigt, ist aber als Maßstab für den beim Pipettieren möglichen Fehler (bei 60° im Mittel weniger als 0·2%, im ungünstigsten Falle 0·4%) von Interesse. Der größte Fehler kam bei der konzentriertesten Ätznatronlösung vor.

Die Titrationen wurden mindestens doppelt gemacht und stimmten bei einem Verbrauche von 30 bis 70 $cm^3$ Salzsäure mindestens auf 0·1 $cm^3$ überein, sind daher höchstens mit einem Fehler von 0·17 bis 0·07% behaftet. Im ganzen kann der Fehler der Gehaltsbestimmung im Mittel auf 0·2% geschätzt werden. Eine Änderung des Gehaltes um 0·2% entspricht einer Dichteänderung von etwa 0·0004.

In Ätznatron- und gemischten Lösungen wurden Gesamttiter und NaOH (letzteres nach der Methode von Winkler[1]) bestimmt.

---

[1] Diese Methode ist nach Küster (Zeitschr. für anorg. Chemie, 1897, XIII, p. 127 bis 150) durchaus zuverlässig. Auch ich habe bei im Jahre 1898 ausgeführten Versuchen die gleiche Erfahrung gemacht. Bezüglich der Einzelheiten habe ich genau entsprechend den Angaben in Böckmann, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, III. Aufl., p. 392 unter *a* (Ätznatron) und 390 bis 391 unter *c* (Bicarbonat) gearbeitet. Das Lösen des Bariumchlorids sowie das Verdünnen wurde mit ausgekochtem destillierten Wasser vorgenommen.



Die Prozentgehalte ergeben sich aus den Normalitäten nach der Formel $P = \frac{53 \cdot 05 N_t}{10 d_t}$ für $Na_2CO_3$; $P = \frac{40 \cdot 06 N_t}{10 d_t}$ für NaOH. Für Sodalösungen wurden auch Gramm $Na_2CO_3$ für 100 $g$ Wasser nach der Formel $p = \frac{100 P}{100 - P}$ ausgerechnet.

Die Versuchsergebnisse sind folgende:

## Tabelle I.

**Lösungen von $Na_2CO_3$ bei 60°.**

| Nr. | $N_{60}$ | $P$ | $p$ | $d_1$ | $d_2$ | $d_{ber.}$ | $\frac{\Delta d_1}{\Delta N}$ | $\frac{\Delta d_1}{\Delta P}$ | $\frac{\Delta d_1}{\Delta p}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 7·027 | 28·74 | 40·32 | 1·2971 | 1·2966 | 1·380 | | | |
| | | | | | | | 0·0398 | 0·0120 | 0·00641 |
| 2 | 5·960 | 25·20 | 33·69 | 1·2546 | 1·2529 | 1·316 | | | |
| | | | | | | | 0·0418 | 0·0120 | 0·00700 |
| 3 | 5·111 | 22·25 | 28·62 | 1·2191[1] | 1·2221 | 1·265 | | | |
| | | | | | | | 0·0414 | 0·0111 | 0·00703 |
| 4 | 4·036 | 18·23 | 22·29 | 1·1746 | 1·1738 | 1·204 | | | |
| | | | | | | | 0·0448 | 0·0113 | 0·00791 |
| 5 | 2·988 | 14·06 | 16·36 | 1·1277 | 1·1289 | 1·145 | | | |

Die Bedeutung der in der Tabelle vorkommenden Gehaltsangaben ($N, P, p$) und Dichtebestimmungen ($d_1, d_2$) ist bereits früher angegeben. Es ist noch $d_{ber.}$ sowie $\frac{\Delta d}{\Delta N}, \frac{\Delta d}{\Delta P}, \frac{\Delta d}{\Delta p}$ zu besprechen. Unter $d_{ber.}$ finden sich die nach den Formeln von Bremer berechneten Dichten. Für 60° liefern die Bremer'schen Formeln die Gleichung:

$$\text{Dichte} = (1 + 0 \cdot 01076\, p) . (0 \cdot 98099 - 0 \cdot 0004780\, p).$$

Die Bremer'schen Mittelwerte seiner Konstanten $\alpha, c_1, c_2, x, \xi$ geben seine Versuche mit einem möglichen Fehler bis 0·004 in der Dichte wieder.[2] Seine Rückrechnung der einzelnen Versuchsreihen ist nicht maßgebend, da Bremer hiebei nicht mit den Mittelwerten gerechnet hat, sondern mit Konstanten, die aus derselben Versuchsreihe abgeleitet wurden.

---

[1] Nur eine Pyknometerwägung gemacht.

[2] Vergl. Rec. trav. chim., VII, p. 306 (1888).

Immerhin stellen die Bremer'schen Mittelwerte die Dichten der Sodalösungen bis $p = 11$ auf einige Einheiten der dritten Dezimale richtig dar. Dagegen versagen sie, wie aus der Tabelle hervorgeht, bei den von mir untersuchten konzentrierteren Lösungen. Schon bei $p = 16$ weichen gefundene und berechnete Dichte um fast 0·02 ab und bei $p = 40$ erreicht die Abweichung fast eine Einheit der ersten Dezimale; somit können die Bremer'schen Formeln auch nicht zur annähernden Berechnung der Dichte konzentrierter Lösungen verwendet werden.

Die $\frac{\Delta d}{\Delta N}$, $\frac{\Delta d}{\Delta P}$ und $\frac{\Delta d}{\Delta p}$ sind Differenzen der Dichten zweier untereinander stehender Lösungen, dividiert durch die entsprechenden Differenzen der Gehaltsangaben $N$, $P$ und $p$. Sie lassen erkennen, daß die Dichten konzentrierter Sodalösungen bei 60° nicht als lineare Funktionen von $N$ oder $p$ und wahrscheinlich auch nicht von $P$ dargestellt werden können.

Tabelle II.

**Lösungen von $Na_2CO_3$ bei 80°.**

| Nr. | $N_{80}$ | $P$ | $p$ | $d_1$ | $d_{ber.}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 6·900 | 28·59 | 40·02 | 1·2807 | 1·363 |
| 2 | 3·995 | 18·26 | 22·34 | 1·1607 | 1·191 |

Die $d_{ber.}$ sind wieder nach den Bremer'schen Formeln berechnet, die für 80°

$$d = (1+0\cdot01076\,p).(0\cdot96931-0\cdot0004422\,p)$$

geben. Daß sie auch bei 80° nicht für konzentrierte Lösungen angewandt werden können, geht aus den Zahlen klar hervor.

Tabelle III.

**Lösungen von NaOH bei 60°.**

| Nr. | $N'_{60}+N''_{60}$ | $N'_{60}$ | $N''_{60}$ | $P'$ | $P''$ | $d_1$ | $d_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 7·080 | 0·142 | 6·938 | 0·61 | 22·57 | 1·2312 | 1·2362 |
| 2 | 6·126 | 0·108 | 6·018 | 0·48 | 20·04 | 1·2026 | 1·2020 |
| 3 | 5·054 | 0·078 | 4·976 | 0·35 | 17·04 | 1·1692 | 1·1698 |
| 4 | 4·100 | 0·082 | 4·018 | 0·38 | 14·16 | 1·1374 | 1·1385 |
| 5 | 3·081 | 0·074 | 3·007 | 0·36 | 10·92 | 1·1020 | 1·1039 |

Die Lösungen enthielten etwas $Na_2CO_3$. Unter $N'+N''$ ist der gesamte Alkaligehalt, unter $N'$ der Gehalt an $Na_2CO_3$, unter $N''$ der an NaOH in Normalitäten angegeben.

## Tabelle IV.

**Lösungen von NaOH bei 80°.**

| Nr. | $N'_{80}+N''_{80}$ | $N'_{80}$ | $N''_{80}$ | $P'$ | $P''$ | $d_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 7·078 | 0·127 | 6·951 | 0·55 | 22·81 | 1·2207 |
| 2 | 4·015 | 0·088 | 3·927 | 0·42 | 14·01 | 1·1232 |

## Tabelle V.

**Lösungen von $Na_2CO_3$ und NaOH bei 60°.**

| Nr. | $N'_{60}+N''_{60}$ | $N'_{60}$ | $N''_{60}$ | $P'$ | $P''$ | $d_1$ | $d_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 7·008 | 3·660 | 3·348 | 15·38 | 10·63 | 1·2621 | 1·2599 |
| 2 | 6·121 | 3·198 | 2·923 | 13·79 | 9·52 | 1·2302 | 1·2319 |
| 3 | 5·199 | 2·725 | 2·474 | 12·10 | 8·29 | 1·1952[1] | 1·1924 |
| 4 | 4·164 | 2·178 | 1·986 | 9·965 | 6·86 | 1·1594 | 1·1606 |
| 5 | 3·983 | 2·056 | 1·927 | 9·47 | 6·70 | 1·1521 | 1·1542 |
| 6 | 3·071 | 1·618 | 1·453 | 7·69 | 5·22 | 1·1158 | 1·1170 |

## Tabelle VI.

**Lösungen von $Na_2CO_3$ und NaOH bei 80°.**

| Nr. | $N'_{80}+N''_{80}$ | $N'_{80}$ | $N''_{80}$ | $P'$ | $P''$ | $d_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 7·078 | 3·598 | 3·480 | 15·26 | 11·14 | 1·2510 |
| 2 | 4·015 | 2·040 | 1·975 | 9·48 | 6·93 | 1·1417 |

### Pipettenversuche.

Es wurden bei 11·5° Dichtebestimmungen derart vorgenommen, daß der Inhalt einer auf Ausfluß geeichten Pipette von ungefähr 5 $cm^3$ in ein Wägegläschen abgelassen und darin gewogen wurde. Hierauf wurde der Gehalt durch Titration bestimmt. Jede Bestimmung wurde zweimal ausgeführt.

---

[1] Nur aus einer Pyknometerwägung.

Im folgenden sind die Mittelwerte angegeben. Bezüglich der möglichen Fehler beim Titrieren gilt das bei den pyknometrischen Versuchen Angegebene. Die Differenz der zwei Wägungen des Pipetteninhaltes, auf denen die Dichtebestimmung beruht, betrug bei Versuch Nr. 2 22 *mg*, bei den andern Versuchen 0·5 bis 4 *mg*, im Mittel 2·5 *mg*.

Der mögliche Fehler der Dichtebestimmung ist jedoch höher anzusetzen, als diesen Angaben entspricht, da Natronlaugen erheblich anders aus der Pipette ausfließen als Wasser. Mit Rücksicht auf die aus dem Früheren ersichtlichen Abweichungen zwischen derartigen und pyknometrischen Dichtebestimmungen sind Fehler von 0·002 wahrscheinlich und größere nicht ausgeschlossen.

Von denselben Lösungen wurde die Ausdehnung in der Meyerhoffer-Saunders'schen Pipette bestimmt. Sie faßte rund 4·8 $cm^3$. Die geteilte Röhre hatte 100 Teilstriche und ein Teilstrich entsprach rund 0·01 $cm^3$. Der Ausdehnungskoeffizient des Glases wurde zu $^1/_{40.000}$ angenommen. Der hiedurch bewirkte Fehler ist jedenfalls kleiner als die Meßfehler.

Die Tabelle enthält die Gehaltsangaben $N'_{11\cdot5}+N''_{11\cdot5}$, $N'_{11\cdot5}$, $N''_{11\cdot5}$, $P'$, $P''$; die Dichten bei 11·5° und 80° ($d_{11\cdot5}$ und $d_{80}$) und die Ausdehnungen von 11·5 bis 80° in Bruchteilen des Volums bei 11·5° (Einzelwerte $\alpha_1$ und $\alpha_2$, Mittelwerte $\alpha$). Die Dichten bei 80° sind berechnet nach der Formel $d_{80} = \frac{d_{11\cdot5}}{1+\alpha}$ und sind mindestens auf zwei bis drei Einheiten der dritten Dezimale unsicher.

## Tabelle VII.

**Lösungen von $Na_2CO_3$ und NaOH.**

| Nr. | $N'_{11\cdot5}+N''_{11\cdot5}$ | $N'_{11\cdot5}$ | $N''_{11\cdot5}$ | $P'$ | $P''$ | $d_{11\cdot5}$ | $d_{80}$ | $\alpha_1$ | $\alpha_2$ | $\alpha$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 5·073 | 0·866 | 4·207 | 3·845 | 14·10 | 1·196 | 1·157 | 0·0327 | 0·0349 | 0·0338 |
| 2 | 4·726 | 0·706 | 4·020 | 3·171 | 13·63 | 1·182 | 1·142 | 0·0348 | 0·0356 | 0·0352 |
| 3 | 4·114 | 0·483 | 3·631 | 2·204 | 12·51 | 1·164 | 1·126 | 0·0339 | 0·0343 | 0·0341 |
| 4 | 3·230 | 0·351 | 2·879 | 1·642 | 10·17 | 1·136 | 1·097 | — | — | 0·0351 |
| 5 | 4·983 | 0·060 | 4·923 | 0·2686 | 16·64 | 1·186 | — | — | — | — |

## Interpolationsformeln.

Von **R. Wegscheider.**

Es ist üblich, die Dichten der Lösungen als Funktionen der Prozentgehalte darzustellen. Diese Darstellung ist sehr unbequem, wenn es sich darum handelt, die Dichte einer Lösung zu berechnen, deren Gehalt durch Analyse einer gemessenen (nicht gewogenen) Menge bestimmt wurde. Denn dann gibt die Analyse nicht den Prozentgehalt, sondern den Gehalt in der Raumeinheit und man kann die Dichte nur durch Annäherungen finden.

Nun wird aber bei Lösungen der Gehalt meist in gemessenen Mengen bestimmt; die so erhaltenen Normalitäten werden bei physikalisch-chemischen Untersuchungen überwiegend für die Rechnung verwendet. Ich habe daher im folgenden die Dichten nicht bloß als Funktion der Prozentgehalte, sondern auch als Funktion der Normalitäten ausgedrückt.

Die Methode der kleinsten Quadrate ist immer als Näherungsrechnung ausgeführt worden.[1]

Die einzelnen Walter'schen Versuche sind im folgenden durch Angabe der Tabellen- und Versuchsnummer gekennzeichnet.

### Lösungen von $Na_2CO_3$ bei 60°.

Die Dichten lassen sich nicht als lineare Funktion von $N_{60}$ darstellen, wie aus den im experimentellen Teile mitgeteilten Werten $\frac{\Delta d}{\Delta N}$ hervorgeht. Das zeigt sich auch, wenn man die

[1] Vergl. Kohlrausch, Lehrbuch der prakt. Physik, 1901, p. 15 bis 21. Für den im folgenden öfters vorkommenden Fall, daß die Verbesserung einer Formel $f(x) = A + Bx + Cx^2$ nur durch Änderung von $B$ und $C$ bei ungeändertem $A$ erzielt werden soll, ist die Verbesserung von $C$ gegeben durch $\delta_2 = \frac{\Sigma x^3 . \Sigma x \mathfrak{r} - \Sigma x^2 . \Sigma x^2 \mathfrak{r}}{(\Sigma x^3)^2 - \Sigma x^2 . \Sigma x^4}$, die von $B$ durch $\delta_1 = \frac{\Sigma x \mathfrak{r} - \delta_2 \Sigma x^3}{\Sigma x^2}$. Hierin bedeutet $\mathfrak{r}$ die experimentell gefundenen Werte von $f(x)$, vermindert um die nach der Näherungsformel berechneten, $x$ die zugehörigen Werte der unabhängigen Veränderlichen. $\delta_1$ und $\delta_2$ sind zu den Konstanten der Näherungsformel zu addieren.

Interpolationsformel ausrechnet. Die Methode der kleinsten Quadrate gibt $d_{60}=1\cdot0041+0\cdot04189\,N_{60}$. In der nachfolgenden Tabelle sind die nach dieser Formel berechneten Dichten unter $d_\alpha$ und die Differenzen $d_{gef.}-d_\alpha$ unter $\Delta_\alpha$ angeführt. Die $\Delta_\alpha$ übersteigen immerhin, wenn auch nur wenig, die Versuchsfehler und vor allem zeigen sie einen deutlichen Gang, der zusammen mit dem für $N=0$ folgenden Wert $d_w^{60}=1\cdot0041$ (statt $0\cdot9833$) lehrt, daß die Dichten als Ordinaten in einem Koordinatensystem, auf dessen Abszisse die $N$ aufgetragen sind, eine gegen die Abszisse konkave Kurve bilden.

Durch Hinzufügung eines quadratischen Gliedes erhält man Formeln, welche die Versuchsergebnisse gut darstellen. Die Methode der kleinsten Quadrate liefert $d_{60}=0\cdot9855+$ $+0\cdot05011\,N_{60}-0\cdot000832\,N_{60}^2$. Die mit dieser Formel berechneten Dichten und Differenzen sind mit $d_\beta$ und $\Delta_\beta$ bezeichnet. Für verdünnte Lösungen muß diese Formel ungenau werden, da sie für die Dichte des reinen Wassers $0\cdot9855$ (statt $0\cdot9833$) liefert. Ich habe daher die Rechnung auch so geführt, daß ich das von $N_{60}$ freie Glied gleich $d_w^{60}$ [1] setzte und die beiden andern Konstanten nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnete. Hiedurch entsteht

$$d_{60}=0\cdot9835+0\cdot05082\,N_{60}-0\cdot0008915\,N_{60}^2. \qquad \text{I)}$$

Diese Formel gibt die Dichten und Differenzen $d_\text{I}$ und $\Delta_\text{I}$ Die Übereinstimmung ist kaum schlechter als bei der vorhergehenden Formel. Sie wurde den folgenden Rechnungen zu Grunde gelegt.

Ähnlich steht es bei der Darstellung der Dichte als Funktion von $P$. Aus den Versuchen I, 1 und I, 5 berechnet sich die lineare Formel $d_{60}=0\cdot9656+0\cdot0115\,P$, welche die Dichten und Differenzen $d_\gamma$ und $\Delta_\gamma$ gibt. Die Zahlen lassen deutlich erkennen, daß die gefundenen Dichten in einem rechtwinkligen Koordinatensystem eine zur $P$-Achse konvexe Kurve bilden. Die Methode der kleinsten Quadrate liefert die Formel

$$d_{60}=0\cdot9835+0\cdot009657\,P+0\cdot00004350\,P^2. \qquad \text{II)}$$

[1] Aus Versehen wurde bei der Berechnung der Wert $0\cdot9835$ verwendet. Da hiedurch nichts Wesentliches geändert wird, habe ich die Ausbesserung des Fehlers, die immerhin weitläufige Rechnungen erfordert hätte, unterlassen.



Diese stellt die Versuche gut dar; die zugehörigen Dichten und Differenzen sind in der folgenden Tabelle unter $d_{II}$ und $\Delta_{II}$ aufgeführt.

| Versuch | I, 1 | I, 2 | I, 3 | I, 4 | I, 5 |
|---|---|---|---|---|---|
| $d_{gef.}$ | 1·2971 | 1·2546 | 1·2191 | 1·1746 | 1·1277 |
| $d_{\alpha}$ | 1·2984 | 1·2538 | 1·2182 | 1·1731 | 1·1292 |
| $\Delta_{\alpha}$ | —0·0013 | +0·0008 | +0·0009 | +0·0015 | —0·0015 |
| $d_{\beta}$ | 1·2966 | 1·2545 | 1·2199 | 1·1741 | 1·1278 |
| $\Delta_{\beta}$ | +0·0005 | +0·0001 | —0·0008 | +0·0005 | —0·0001 |
| $d_{I}$ | 1·2967 | 1·2547 | 1·2199 | 1·1741 | 1·1273 |
| $\Delta_{I}$ | +0·0004 | —0·0001 | —0·0008 | +0·0005 | +0·0004 |
| $d_{\gamma}$ | 1·2971[1] | 1·2563 | 1·2222 | 1·1759 | 1·1277[1] |
| $\Delta_{\gamma}$ | — | —0·0017 | —0·0031 | —0·0013 | — |
| $d_{II}$ | 1·2968 | 1·2544 | 1·2198 | 1·1740 | 1·1279 |
| $\Delta_{II}$ | +0·0003 | +0·0002 | —0·0007 | +0·0006 | —0·0002 |

Es sei noch bemerkt, daß allen Versuchen das gleiche Gewicht beigelegt wurde. Richtiger wäre es wohl, dem Versuche I, 3 nur das halbe Gewicht beizulegen.

Die Formeln I und II geben die Dichten 14- bis 29prozentiger Lösungen ungefähr auf $\pm$ 0·0005 richtig.

## Lösungen von $Na_2CO_3$ bei 80°.

Bei 60° ließ sich die Dichte durch Formeln darstellen, welche $d_w^{60}$ und zwei andere Konstanten enthielten. Es darf wohl angenommen werden, daß die gleiche Form auch bei 80° verwendbar ist. Die zwei unbekannten Koeffizienten wurden aus den zwei Bestimmungen der Tabelle II berechnet. Mit Rücksicht auf $d_w^{80} = 0 \cdot 9719$ ergab sich

$$d_{80} = 0 \cdot 9719 + 0 \cdot 05070\, N_{80} - 0 \cdot 0008617\, N_{80}^2 \qquad \text{III)}$$

und

$$d_{80} = 0 \cdot 9719 + 0 \cdot 009523 P + 0 \cdot 00004470 P^2. \qquad \text{IV)}$$

Es ist anzunehmen, daß diese Formeln die dritte Dezimale der Dichte von Lösungen mit 18 bis 29% $Na_2CO_3$ richtig oder mit einem Fehler von $\pm$ 0·001 ergeben.

---

[1] Aus diesen Versuchen wurden die Konstanten abgeleitet.

**Lösungen von $Na_2CO_3$ bei beliebigen Temperaturen.**

Um aus den Formeln I bis IV Formeln zu gewinnen, welche für beliebige Temperaturen gelten, habe ich die Annahme gemacht, daß die Koeffizienten der vom Gehalte der Lösungen abhängigen Glieder lineare Funktionen der Temperatur sind und daß für das vom Gehalt unabhängige Glied die Dichte des reinen Wassers bei derselben Temperatur zu setzen ist. Wird der Gehalt in Gewichtsprozenten ausgedrückt, so bedeutet diese Annahme, daß für eine Lösung von gegebener Zusammensetzung der Überschuß ihrer Dichte über die des reinen Wassers von derselben Temperatur eine lineare Temperaturfunktion ist. Diese Annahme ist also verschieden von der zuerst wohl von Wüllner[1] und dann in ausgedehntem Maße von Mendelejeff benützten, derzufolge die Dichte der Lösung selbst eine lineare Temperaturfunktion ist.

Auf Grund der hier gemachten Annahme erhält man aus den Formeln I und III

$$d_t = d_w^t + (0\cdot05118 - 0\cdot000006\,t)N_t - \\ - (0\cdot000981 - 0\cdot00000149\,t)N_t^2, \qquad \delta)$$

aus den Formeln II und IV

$$d_t = d_w^t + (0\cdot010059 - 0\cdot0000067\,t)P + \\ + (0\cdot00003990 + 0\cdot00000006\,t)P^2. \qquad \varepsilon)$$

Da diese Formeln für $t = 60°$ beziehungsweise $t = 80°$ in die Formeln I bis IV übergehen, stellen sie die Walter'schen Versuche mit der gleichen Genauigkeit dar wie letztere. Die im folgenden mitgeteilte Berechnung einiger Dichtebestimmungen von Bremer, in der $d_\delta$ und $d_\varepsilon$ die nach Formel $\delta$ und $\varepsilon$ berechneten Dichten, $\Delta_\delta$ und $\Delta_\varepsilon$ die Unterschiede zwischen gefundenen und berechneten Dichten angeben, zeigte, daß bei Temperaturen von 27° aufwärts Formel $\delta$ die Versuche mit einem Fehler von höchstens 0·0017, Formel $\varepsilon$ mit einem

---

[1] Pogg. Ann., *133*, 1 (zitiert nach Wüllner, Lehrbuch der Experimentalphysik, 5. Aufl., II, 92).



Fehler von höchstens 0·0008 darstellt, also besser als die Bremer'schen Mittelwerte seiner Konstanten. Nur bei 16 bis 18° treten Abweichungen bis 0·0035 bei Formel δ und bis 0·0021 bei Formel ε auf, also von derselben Größe wie bei Benützung der Bremer'schen Mittelwerte.

Nichtsdestoweniger war eine Verbesserung der Formeln δ und ε wünschenswert, und zwar darum, weil die Abweichungen bei ersterer ausnahmslos und bei letzterer fast ausnahmslos nach derselben Richtung liegen: die berechneten Dichten der verdünnten Lösungen sind zu klein. Die Verbesserung wurde in folgender Weise vorgenommen: Die Berechnungen der Bremer'schen Versuche wurden benützt, um die Fehler der Formeln δ und ε für die drei zur Rechnung benützten Bremer-schen Lösungen bei 60° und 80° zu schätzen. Diese Fehler und die Fehler der Formeln δ und ε für die Walter'schen Messungen I, 1, I, 2, I, 4, I, 5, II, 1, II, 2 (die letzteren beiden sind Null) wurden für eine Annäherungsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate benützt, welche die an den Formeln I bis IV anzubringenden Korrekturen lieferte. Aus den so erhaltenen neuen Formeln für 60° und 80° wurden abermals in der früheren Weise Formeln für beliebige Temperaturen abgeleitet. So erhielt man

$$d_t = d_w^t + (0\cdot05132 - 0\cdot00000175\, t) N_t - \\ - (0\cdot000985 - 0\cdot00000063\, t) N_t^2 \qquad \text{V)}$$

$$d_t = d_w^t + (0\cdot010087 - 0\cdot00000684\, t) P + \\ + (0\cdot000040035 + 0\cdot0000000577\, t) P^2. \qquad \text{VI)}$$

Die Walter'schen Messungen werden durch diese Formeln zwar vielleicht etwas schlechter dargestellt als durch δ und ε, aber doch mit genügender Annäherung. Das zeigt folgende Zusammenstellung:

| Versuch | I, 1 | I, 2 | I, 3 | I, 4 | I, 5 | II, 1 | II, 2 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\Delta_\delta$ ..... | +0·0004 | −0·0001 | −0·0008 | +0·0005 | +0·0004 | 0 | 0 |
| $\Delta_V$ .... | +0·0004 | −0·0004 | −0·0014 | −0·0002 | −0·0003 | +0·0002 | −0·0008 |
| $\Delta_\varepsilon$ ..... | +0·0003 | +0·0002 | −0·0007 | +0·0006 | −0·0002 | 0 | 0 |
| $\Delta_{VI}$ .... | −0·0003 | −0·0003 | −0·0011 | +0·0002 | −0·0005 | −0·0004 | −0·0003 |

Bei den Bremer'schen Versuchen werden die Abweichungen zwischen gefundener und berechneter Dichte durch Anwendung der Formeln V und VI etwas (aber nicht wesentlich) kleiner und zeigen im ganzen denselben Charakter wie bei den Formeln $\delta$ und $\varepsilon$. Daraus folgt, daß die Form der Gleichungen eine völlig genaue Darstellung der Versuche nicht gestattet. Noch schärfer tritt dies bei der Berechnung der in den Tabellen von Gerlach-Lunge (15°) und Lunge (30°) enthaltenen Dichten hervor. Die Abweichungen zwischen den gefundenen und den aus den Formeln V und VI berechneten Dichten gehen bis 0·005.

Es wurde daher die Hinzufügung von Gliedern mit $t^2$ versucht, wofür die Lunge'schen Tabellen zusammen mit den Versuchen von Walter benützt wurden. Zunächst wurde die Genauigkeit der Lunge-Gerlach'schen Tabellen an der Hand der Versuche von Bremer geprüft. Zu diesem Zwecke wurden die Dichten der von Bremer untersuchten Lösungen für 15° interpoliert, und zwar einerseits aus den Bremer'schen Formeln für dieselbe Lösung, welche die Versuchsergebnisse in der Regel mit einem Fehler von weniger als 0·0001 darstellen ($d_\alpha$), andrerseits aus der Tabelle ($d_\beta$). Das Ergebnis ist:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $P$ ........ | 3·142 | 4·592 | 6·940 | 10·131 |
| $d_\alpha$ ........ | 1·032 | 1·048 | 1·073 | 1·107 |
| $d_\beta$ ........ | 1·033 | 1·048 | 1·073 | 1·107 |

In der Gerlach-Lunge'schen Tabelle für 15° sind daher die dritten Dezimalen als richtig anzusehen.

Ein Vergleich der Lunge'schen Tabelle für 30° mit Bremer-schen Zahlen ist nicht möglich, da Bremer keine Versuche mit höheren Konzentrationen als $P = 10$ gemacht hat, während die Lunge'sche Tabelle mit $P = 13·8$ beginnt.

Für die Ableitung einer Formel mit $t^2$-Gliedern war nun folgende Erwägung maßgebend. Es hatte sich, wie früher erwähnt, gezeigt, daß die aus den Walter'schen Versuchen an konzentrierten Lösungen abgeleiteten Formeln die Bremer-schen Beobachtungen an verdünnten Lösungen bei Temperaturen von 27° aufwärts besser darstellen als Bremer's eigene, auf den verdünnten Lösungen beruhende Formel. Daher schien es zweckmäßig, auch jetzt wieder die Beobachtungen an

konzentrierten Lösungen zu Grunde zu legen. Demgemäß konnte neben den Versuchen von Walter nur die Lunge'sche Tabelle für 30° verwendet werden. Letztere läßt sich darstellen durch

$$d_{30} = 0 \cdot 9957 + 0 \cdot 05230\, N_{30} - 0 \cdot 001012\, N_{30}^2 \qquad \zeta)$$

oder

$$d_{30} = 0 \cdot 9957 + 0 \cdot 010206\, P + 0 \cdot 00003453\, P^2. \qquad \eta)$$

Rückrechnungen mit diesen Formeln ($d_\zeta$, $d_\eta$ beziehungsweise $\Delta_\zeta$, $\Delta_\eta$) finden sich in einer folgenden Tabelle.

Es standen nun die Formeln von der Form $d_t = d_w^t + AN + BN^2$ für drei Temperaturen 80°, 60° und 30° zur Verfügung und es konnten daher die $A$ und $B$ durch die Form $a + bt + ct^2$ dargestellt werden. Das Gleiche gilt für die $P$-Formeln.

So erhielt man

$$d_t = d_w^t + (0 \cdot 05534 - 0 \cdot 0001273\, t + 0 \cdot 000000867\, t^2) N_t - (0 \cdot 0012244 - 0 \cdot 00000859\, t + 0 \cdot 0000000507\, t^2) N_t^2 \qquad \text{VII)}$$

und

$$d_t = d_w^t + (0 \cdot 0111726 - 0 \cdot 00003918\, t + 0 \cdot 000000232\, t^2) P + (0 \cdot 000016956 + 0 \cdot 0000007292\, t - 0 \cdot 00000000478\, t^2) P^2. \qquad \text{VIII)}$$

Diese Formeln müssen die Versuche bei 30°, 60° und 80° ebensogut darstellen wie die Formeln I bis IV, $\zeta$ und $\eta$, aus denen sie entstanden sind. Sie erweisen sich aber, wie aus den folgenden Berechnungen hervorgeht, nicht durchwegs als ausreichend, um die Dichten bei 15° auf 0·001 genau darzustellen.

Daher wurde eine Verbesserung der Formeln versucht. Zunächst wurden die Dichten der Gerlach-Lunge'schen Tabelle für 15° durch Formeln ausgedrückt. Es ergab sich

$$d_{15} = 0 \cdot 9991 + 0 \cdot 05625\, N_{15} - 0 \cdot 002271\, N_{15}^2 \qquad \vartheta)$$

$$d_{15} = 0 \cdot 9991 + 0 \cdot 010868\, P - 0 \cdot 00001311\, P^2. \qquad \iota)$$

Diese Formeln stehen, wie die im folgenden enthaltenen Rückrechnungen (Indices $\vartheta$, $\iota$) zeigen, mit den Zahlen der Tabelle in befriedigender Übereinstimmung.

Man hatte nun je vier Werte der Koeffizienten von $N$, $N^2$, $P$, $P^2$, aus denen die drei Konstanten der Form $A = a + bt + ct^2$ nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet wurden. Man erhielt

$$d_t = d^t_w + (0 \cdot 06015 - 0 \cdot 0003172\, t + 0 \cdot 000002531\, t^2) N_t - (0 \cdot 003284 - 0 \cdot 00008844\, t + 0 \cdot 0000007428\, t^2) N_t^2 \qquad \varkappa)$$

und

$$d_t = d^t_w + (0 \cdot 011633 - 0 \cdot 00005801\, t + 0 \cdot 0000004004\, t^2) P + (-0 \cdot 00005346 + 0 \cdot 000003455\, t - - 0 \cdot 00000002838\, t^2) P^2. \qquad \lambda)$$

Diese Formeln schließen sich naturgemäß den Dichten bei 15° besser an, aber dafür ist der Anschluß an die Beobachtungen bei höherer Temperatur zum Teile ganz erheblich verschlechtert, wie folgende Berechnung der Walter'schen Versuche bei 60° zeigt:

| Versuchsnummer | I, 1 | I, 2 | I, 4 | I, 5 |
|---|---|---|---|---|
| $d_{gef.}$ .......... | 1·2971 | 1·2546 | 1·1746 | 1·1277 |
| $d_\varkappa$ ............ | 1·3043 | 1·2597 | 1·1756 | 1·1278 |
| $\Delta_\varkappa$ ............ | —0·007 | —0·005 | —0·001 | 0 |
| $d_\lambda$ ............ | 1·3019 | 1·2580 | — | 1·1286 |
| $\Delta_\lambda$ ............ | —0·005 | —0·003 | — | —0·001 |

Die Formeln $\varkappa$ und $\lambda$ sind daher im ganzen sicher nicht besser als VII und VIII. Ich berücksichtige sie daher im folgenden nicht und führe sie nur an, weil sie erstens vielleicht einmal als Ausgangspunkt für weitere Näherungsrechnungen dienen können und weil zweitens ihr Verhalten es einigermaßen wahrscheinlich macht, daß für eine genaue Darstellung der Dichten aller Sodalösungen zwischen 15 und 80° bei dem hier gewählten Ansatze Glieder mit $t^3$ nötig sind.

Nunmehr seien die im vorhergehenden bereits erwähnten, zur Prüfung der verschiedenen Formeln ausgeführten Rückrechnungen zusammengestellt. Die Umrechnung der verschiedenen Gehaltsangaben ineinander geschah nach den Formeln

$$N_t = \frac{1000\, p d_t}{53 \cdot 05 (100 + p)} = \frac{10 P d_t}{53 \cdot 05}, \quad P = \frac{100\, p}{100 + p}.$$

Tabelle von Gerlach-Lunge für 15°.

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $P$ ....... | 0·67 | 1·33 | 2·09 | 3·43 | 7·12 | 11·81 | 12·61 | 14·24 |
| $d_{gef.}$ ..... | 1·007 | 1·014 | 1·022 | 1·036 | 1·075 | 1·125 | 1·134 | 1·152 |
| $N_{15\,ber.}$ ... | 0·127 | 0·254 | 0·403 | 0·670 | 1·443 | 2·505 | 2·696 | 3·092 |
| $d_V$ ...... | 1·006 | 1·012 | 1·020 | 1·033 | 1·071 | 1·122 | 1·130 | 1·148 |
| $\Delta_V$ ...... | +0·001 | +0·002 | +0·002 | +0·003 | +0·004 | +0·003 | +0·004 | +0·004 |
| $d_{VI}$ ...... | 1·006 | 1·012 | 1·020 | 1·034 | 1·072 | 1·123 | 1·131 | 1·150 |
| $\Delta_{VI}$ ..... | +0·001 | +0·002 | +0·002 | +0·002 | +0·003 | +0·002 | +0·003 | +0·002 |
| $d_{VII}$ ..... | 1·006 | 1·013 | 1·021 | 1·034 | 1·074 | 1·127 | 1·136 | 1·154 |
| $\Delta_{VII}$ ..... | +0·001 | +0·001 | +0·001 | +0·002 | +0·001 | −0·002 | −0·002 | −0·002 |
| $d_{VIII}$ ..... | 1·006 | 1·013 | 1·021 | 1·036 | 1·076 | 1·128 | 1·138 | 1·156 |
| $\Delta_{VIII}$ .... | +0·001 | +0·001 | +0·001 | 0 | −0·001 | −0·003 | −0·004 | −0·004 |
| $d_\vartheta$ ....... | 1·006 | 1·013 | 1·021 | 1·036 | 1·076 | 1·126 | 1·134 | 1·151 |
| $\Delta_\vartheta$ ...... | +0·001 | +0·001 | +0·001 | 0 | −0·001 | −0·001 | 0 | +0·001 |
| $d_\iota$ ....... | 1·006 | 1·014 | 1·022 | 1·036 | 1·076 | 1·126 | 1·134 | 1·151 |
| $\Delta_\iota$ ....... | +0·001 | 0 | 0 | 0 | −0·001 | −0·001 | 0 | +0·001 |

Daran anschließend sei eine Berechnung der Versuche von Kohlrausch und Hallwachs[1] erwähnt. Diese Forscher geben $\frac{d_{16}^{16}-1}{N}$. Daraus habe ich die unter $d_{gef.}$ angegebenen $d_4^{16}$ berechnet.

[1] Wied. Ann., *50*, 122 (1893).

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $N$ | 0·0025 | 0·005 | 0·01 | 0·02 | 0·05 | 0·1 | 0·2 | 0·5 | 1 | 2 | 3 |
| $d_{gef.}$ | 0·9991 | 0·9993 | 0·9995 | 1·0001 | 1·0018 | 1·0046 | 1·0100 | 1·0262 | 1·0519 | 1·1007 | 1·1467 |
| $d_{VII}$ | 0·9991 | 0·9993 | 0·9995 | 1·0001 | 1·0017 | 1·0044 | 1·0097 | 1·0255 | 1·0514 | 1·1016 | 1·1497 |
| $\Delta_{VII}$ | 0 | 0 | 0 | 0 | +0·0001 | +0·0002 | +0·0003 | +0·0007 | +0·0005 | —0·0006 | —0·0030 |

Tabelle von Lunge für 30°.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $P$ | 13·79 | 17·04 | 20·47 | 24·18 | 27·97 |
| $d_{gef.}$ | 1·142 | 1·180 | 1·220 | 1·263 | 1·308 |
| $N_{30\,ber.}$ | 2·969 | 3·789 | 4·708 | 5·755 | 6·895 |
| $d_V$ | 1·140 | 1·176 | 1·216 | 1·259 | 1·303 |
| $\Delta_V$ | +0·002 | +0·004 | +0·004 | +0·004 | +0·005 |
| $d_{VI}$ | 1·140 | 1·176 | 1·216 | 1·259 | 1·305 |
| $\Delta_{VI}$ | +0·002 | +0·004 | +0·004 | +0·004 | +0·003 |
| $d_\zeta = d_{VII}$ | 1·142 | 1·179 | 1·220 | 1·263 | 1·307 |
| $\Delta_\zeta = \Delta_{VII}$ | 0 | +0·001 | 0 | 0 | +0·001 |
| $\eta = d_{VIII}$ | 1·143 | 1·180 | 1·219 | 1·263 | 1·308 |
| $\Delta_\eta = \Delta_{VIII}$ | —0·001 | 0 | +0·001 | 0 | 0 |

Versuche von Bremer.

$p = 3 \cdot 243, \quad P = 3 \cdot 142.$

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ | 18·31° | 22·54 | 27·91 | 42·21 | 53·47 | 68·88 |
| $d_{gef.}$ | 1·0312 | 1·0299 | 1·0282 | 1·0226 | 1·0174 | 1·0092 |
| $d_w^t$ | 0·9986 | 0·9977 | 0·9963 | 0·9914 | 0·9866 | 0·9785 |
| $N_{t\,ber.}$ | 0·6105 | 0·6098 | 0·6088 | 0·6054 | 0·6024 | 0·5975 |
| $d_\delta$ | 1·0294 | — | 1·0271 | 1·0219 | 1·0169 | 1·0085 |
| $\Delta_\delta$ | +0·0018 | — | +0·0011 | +0·0007 | +0·0005 | +0·0007 |
| $d_s$ | 1·0302 | — | 1·0277 | 1·0225 | 1·0175 | 1·0091 |
| $\Delta_s$ | +0·0010 | — | +0·0005 | +0·0001 | —0·0001 | +0·0001 |
| $d_V$ | 1·0295 | 1·0286 | 1·0271 | 1·0220 | 1·0171 | 1·0087 |
| $\Delta_V$ | +0·0017 | +0·0013 | +0·0011 | +0·0006 | +0·0003 | +0·0005 |
| $d_{VI}$ | 1·0303 | 1·0293 | 1·0278 | 1·0226 | 1·0176 | 1·0092 |
| $\Delta_{VI}$ | +0·0009 | +0·0006 | +0·0004 | 0 | —0·0002 | 0 |
| $d_{VII}$ | 1·0311 | 1·0296 | 1·0279 | 1·0223 | 1·0170 | 1·0085 |
| $\Delta_{VII}$ | +0·0001 | +0·0003 | +0·0003 | +0·0003 | +0·0004 | +0·0007 |
| $d_{VIII}$ | 1·0320 | 1·0307 | 1·0289 | 1·0230 | 1·0176 | 1·0090 |
| $\Delta_{VIII}$ | —0·0008 | —0·0008 | —0·0007 | —0·0004 | —0·0002 | +0·0002 |

$p = 7 \cdot 4587, \quad P = 6 \cdot 940.$

| $t$ | 16·13 | 25·97 | 34·09 | 48·45 | 64·68 | 75·29 | 99·73 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $d_{gef.}$ | 1·0721 | 1·0685 | 1·0653 | 1·0587 | 1·0501 | 1·0439 | 1·0269 |
| $d_w^t$ | 0·9989 | 0·9968 | 0·9944 | 0·9888 | 0·9809 | 0·9747 | 0·9587 |
| $N_{t\,ber.}$ | 1·403 | 1·398 | 1·394 | 1·386 | 1·374 | 1·366 | 1·344 |
| $d_\delta$ | 1·0686 | — | 1·0637 | 1·0576 | 1·0490 | 1·0424 | 1·0252 |
| $\Delta_\delta$ | +0·0035 | — | +0·0016 | +0·0011 | +0·0011 | +0·0015 | +0·0017 |
| $d_\varepsilon$ | 1·0700 | — | 1·0646 | 1·0584 | 1·0498 | 1·0431 | 1·0261 |
| $\Delta_\varepsilon$ | +0·0021 | — | +0·0007 | +0·0003 | +0·0003 | +0·0008 | +0·0008 |
| $d_V$ | 1·0688 | 1·0665 | 1·0640 | 1·0579 | 1·0494 | 1·0427 | 1·0255 |
| $\Delta_V$ | +0·0033 | +0·0020 | +0·0013 | +0·0008 | +0·0007 | +0·0012 | +0·0014 |
| $d_{VI}$ | 1·0701 | 1·0675 | 1·0648 | 1·0585 | 1·0499 | 1·0432 | 1·0261 |
| $\Delta_{VI}$ | +0·0020 | +0·0010 | +0·0005 | +0·0002 | +0·0002 | +0·0007 | +0·0008 |
| $d_{VII}$ | 1·0718 | 1·0684 | 1·0650 | 1·0579 | 1·0489 | 1·0423 | 1·0260 |
| $\Delta_{VII}$ | +0·0003 | +0·0001 | +0·0003 | +0·0008 | +0·0012 | +0·0016 | +0·0009 |
| $d_{VIII}$ | 1·0738 | 1·0698 | 1·0662 | 1·0588 | 1·0497 | 1·0430 | 1·0271 |
| $\Delta_{VIII}$ | −0·0017 | −0·0013 | −0·0009 | −0·0001 | +0·0004 | +0·0009 | −0·0002 |

$$p = 11 \cdot 27,^{1} \quad P = 10 \cdot 131.$$

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ ...... | 18·29 | 24·33 | 29·23 | 34·50 | 39·76 | 70·04 |
| $d_{\text{gef.}}$ ... | 1·1056 | 1·1032 | 1·1014 | 1·0987 | 1·0960 | 1·0795 |
| $d_w^t$ .... | 0·9986 | 0·9972 | 0·9959 | 0·9942 | 0·9923 | 0·9779 |
| $N_{t\,\text{ber.}}$ . | 2·112 | 2·106 | 2·103 | 2·098 | 2·093 | 2·062 |
| $d_{\mathfrak{z}}$ ..... | 1·1021 | — | — | — | 1·0949 | 1·0789 |
| $\Delta_{\mathfrak{z}}$ ..... | +0·0035 | — | — | — | +0·0011 | +0·0006 |
| $d_{\mathfrak{g}}$ ..... | 1·1306 | — | — | — | 1·0959 | 1·0797 |
| $\Delta_{\mathfrak{g}}$ ..... | +0·0020 | — | — | — | +0·0001 | —0·0002 |
| $d_{\text{V}}$ .... | 1·1025 | 1·1008 | 1·0994 | 1·0975 | 1·0952 | 1·0790 |
| $\Delta_{\text{V}}$ .... | +0·0031 | +0·0024 | +0·0020 | +0·0012 | +0·0008 | +0·0005 |
| $d_{\text{VI}}$.... | 1·1037 | 1·1020 | — | — | 1·0961 | 1·0798 |
| $\Delta_{\text{VI}}$ ... | +0·0019 | +0·0012 | — | — | —0·0001 | —0·0003 |
| $d_{\text{VII}}$ ... | 1·1064 | 1·1037 | — | — | 1·0962 | 1·0787 |
| $\Delta_{\text{VII}}$ ... | —0·0008 | —0·0005 | — | — | —0·0002 | +0·0008 |
| $d_{\text{VIII}}$ .. | 1·1082 | 1·1054 | 1·1030 | 1·1002 | 1·0973 | 1·0793 |
| $\Delta_{\text{VIII}}$ .. | —0·0026 | —0·0022 | —0·0016 | —0·0015 | —0·0013 | +0·0002 |

## Ausdehnung von Sodalösungen nach Gerlach.

Die mir zugängliche Quelle[2] gibt für Lösungen von 5 und 15% die Verhältnisse $\frac{v_t}{v_0} = \frac{d_0}{d_t}$. Diese Verhältnisse habe ich aus den Formeln V bis VIII in folgender Weise abgeleitet. Es wurde zunächst $\frac{d_{60}}{d_t}$ aus der Formel berechnet und dieser

---

[1] Bremer gibt irrtümlich 10·14; diese Zahl ist in Wirklichkeit der Prozentgehalt, wie aus den in Rec. trav. chim., *7*, 298 (1888) mitgeteilten Wägungen hervorgeht. Hiernach ist auch sein $\alpha$ zu ändern. Es ist für Reihe IV 0·00993. Die $\alpha$ zeigen nach dieser Verbesserung einen regelmäßigen Gang mit $p$. Daraus ergibt sich die Unmöglichkeit, das Bremer'sche $d_0$ durch die lineare Formel $d_0 = 1 + \alpha p$ darzustellen. Der Mittelwert von $\alpha$ wird 0·01048. Würde man diesen Wert bei den im experimentellen Teil enthaltenen Berechnungen der Dichten konzentrierter Sodalösungen nach Bremer benützen, so würden die Dichten um 0·006 bis 0·016 kleiner. An der Schlußfolgerung, daß die Bremer'sche Formel bei konzentrierten Lösungen versagt, würde dadurch nichts geändert.

[2] Jahresber. für Chemie, 1859, 48. Wie das Volum der 15prozentigen Lösung bei 0° ermittelt wurde, ist dort nicht angegeben.

Wert mit dem von Gerlach gegebenen $\frac{d_0}{d_{60}}$ multipliziert. Da die Formeln für $t = 60°$ ungefähr richtig sind, ist dann Nichtübereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung ein Beweis für einen Fehler des berechneten $d_t$, wenn die Richtigkeit der Beobachtungen vorausgesetzt wird. Ist das berechnete $d_t$ zu groß, so ist das berechnete $\frac{v_t}{v_{60}}$ zu klein. Die Differenzen haben also bei gleichem Fehler das entgegengesetzte Zeichen wie in den früheren Tabellen.

Bei den Formeln VI und VIII bot die Berechnung von $d_{60}$ und $d_t$ keine Schwierigkeit, da der Gehalt der Lösung in Prozenten angegeben ist. Für die Prüfung der Formeln V und VII wurde dagegen folgendermaßen vorgegangen. Auf Grund der Formel VIII wurden folgende Dichten angenommen: Für die Lösung mit 5% $Na_2CO_3$ $d_{60} = 1\cdot0326$, für die mit 15% $d_{60} = 1\cdot1379$. Hieraus ergaben sich die $N_{60}$ zu 0·9732 und 3·2174. Nun ist $d_t$ gegeben durch einen Ausdruck von der Form $d_t = A_t + B_t N_t - C_t N_t^2$. Setzt man $\frac{d_t}{d_{60}} = x$, so ist wegen $\frac{N_t}{N_{60}} = \frac{d_t}{d_{60}}$

$$d_{60}x = A_t + B_t N_{60} x - C_t N_{60}^2 x^2.$$

Setzt man ferner

$$\frac{4 A_t C_t N_{60}^2}{(d_{60} - B_t N_{60})^2} = \tan^2 \alpha,$$

so ist

$$x = \frac{(d_{60} - B_t N_{60}) \cdot \sin^2 \frac{\alpha}{2}}{C_t N_{60}^2 \cdot \cos \alpha}$$

und

$$\frac{v_t}{v_0} = \frac{1}{x} \cdot \frac{d_0}{d_{60}}.$$

Hiebei wurde jeweilig das $d_{60}$ der zu prüfenden Formel eingesetzt.

## Lösung mit 5% $Na_2CO_3$.

| $t$ | $\frac{v_t}{v_0}$ gef. | $\frac{v_t}{v_0}$ V | $\Delta_V$ | $\frac{v_t}{v_0}$ VI | $\Delta_{VI}$ | $\frac{v_t}{v_0}$ VII | $\Delta_{VII}$ | $\frac{v_t}{v_0}$ VIII | $\Delta_{VIII}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0° | 1·0000 | 1·0048 | —0·0048 | 1·0039 | —0·0039 | 1·0010 | —0·0010 | 0·9992 | +0·0008 |
| 10 | 1·0019 | 1·0052 | —0·0033 | 1·0044 | —0·0025 | 1·0023 | —0·0004 | 1·0010 | +0·0009 |
| 20 | 1·0045 | 1·0067 | —0·0022 | 1·0062 | —0·0017 | 1·0048 | —0·0003 | 1·0038 | +0·0007 |
| 30 | 1·0080 | 1·0097 | —0·0017 | 1·0089 | —0·0009 | 1·0081 | —0·0001 | 1·0073 | +0·0007 |
| 40 | 1·0119 | 1·0127 | —0·0008 | 1·0126 | —0·0007 | 1·0122 | —0·0003 | 1·0117 | +0·0002 |
| 50 | 1·0165 | 1·0169 | —0·0004 | 1·0169 | —0·0004 | 1·0168 | —0·0003 | 1·0166 | —0·0001 |
| 60 | 1·0220 | 1·0220 | — | 1·0220 | — | 1·0220 | — | 1·0220 | — |
| 70 | 1·0278 | 1·0276 | +0·0002 | 1·0277 | +0·0001 | 1·0279 | —0·0001 | 1·0277 | +0·0001 |
| 80 | 1·0339 | 1·0340 | —0·0001 | 1·0340 | —0·0001 | 1·0337 | +0·0002 | 1·0339 | 0 |
| 90 | 1·0402 | 1·0409 | —0·0007 | 1·0408 | —0·0006 | 1·0407 | —0·0005 | 1·0405 | —0·0003 |
| 100 | 1·0464 | 1·0483 | —0·0019 | 1·0485 | —0·0021 | 1·0476 | —0·0012 | 1·0476 | —0·0012 |

## Lösung mit 15% $Na_2CO_3$.

| $t$ | $\frac{v_t}{v_0}$ gef. | $\frac{v_t}{v_0}$ V | $\Delta_V$ | $\frac{v_t}{v_0}$ VI | $\Delta_{VI}$ | $\frac{v_t}{v_0}$ VII | $\Delta_{VII}$ | $\frac{v_t}{v_0}$ VIII | $\Delta_{VIII}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0° | 1·0000 | 1·0095 | —0·0095 | 1·0069 | —0·0069 | 0·9983 | +0·0017 | 0·9970 | +0·0030 |
| 10 | 1·0033 | 1·0097 | —0·0064 | 1·0078 | —0·0045 | 1·0014 | +0·0019 | 1·0006 | +0·0027 |
| 20 | 1·0070 | 1·0111 | —0·0041 | 1·0099 | —0·0029 | 1·0055 | +0·0015 | 1·0049 | +0·0021 |
| 30 | 1·0112 | 1·0137 | —0·0025 | 1·0129 | —0·0017 | 1·0102 | +0·0010 | 1·0097 | +0·0015 |
| 40 | 1·0160 | 1·0171 | —0·0011 | 1·0168 | —0·0008 | 1·0152 | +0·0008 | 1·0150 | +0·0010 |
| 50 | 1·0210 | 1·0213 | —0·0003 | 1·0212 | —0·0002 | 1·0207 | +0·0003 | 1·0206 | +0·0004 |
| 60 | 1·0263 | 1·0263 | — | 1·0263 | — | 1·0263 | — | 1·0263 | — |

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 70 | 1·0318 | 1·0319 | —0·0001 | 1·0320 | —0·0002 | 1·0323 | —0·0005 | 1·0322 | —0·0004 |
| 80 | 1·0379 | 1·0382 | —0·0003 | 1·0384 | —0·0005 | 1·0384 | —0·0005 | 1·0383 | —0·0004 |
| 90 | 1·0439 | 1·0450 | —0·0011 | 1·0451 | —0·0012 | 1·0445 | —0·0006 | 1·0444 | —0·0005 |
| 100 | 1·0499 | 1·0526 | —0·0027 | 1·0526 | —0·0027 | 1·0508 | —0·0009 | 1·0507 | —0·0008 |

## Lunge's Tabelle über die Änderung der Dichte mit der Temperatur.

Die von Lunge in seinem Taschenbuche gegebenen Zahlen wurden nur mit der Formel VIII, und zwar nur für vier Lösungen verglichen; das Ergebnis ist in folgender Tabelle zusammengestellt. Unter $d_L$ sind die von Lunge angegebenen Dichten angeführt, unter $d_{VIII}$ die nach Formel VIII berechneten. $\Delta_{VIII}$ ist $d_L - d_{VIII}$. Die Prozentgehalte sind gemäß den Dichten der betreffenden Lösung den Lunge'schen Tabellen für 15° oder 30° entnommen.

| $t$ ...... | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 100 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | $P = 26 \cdot 04$. | | | | | |
| $d_L$ .... | — | — | — | 1·285 | 1·279 | 1·273 | 1·267 | 1·260 | 1·252 | 1·243 | 1·234 |
| $d_{VIII}$ .. | — | — | — | 1·285 | 1·278 | 1·271 | 1·264 | 1·257 | 1·250 | 1·243 | 1·236 |
| $\Delta_{VIII}$ .. | — | — | — | 0 | +0·001 | +0·002 | +0·003 | +0·003 | +0·002 | 0 | —0·002 |
| | | | | | | $P = 22 \cdot 29$. | | | | | |
| $d_L$ .... | — | — | — | 1·241 | 1·236 | 1·230 | 1·223 | 1·216 | 1·210 | 1·204 | 1·197 |
| $d_{VIII}$ .. | — | — | — | 1·240 | 1·234 | 1·227 | 1·220 | 1·213 | 1·206 | 1·200 | 1·193 |
| $\Delta_{VIII}$ .. | — | — | — | +0·001 | +0·002 | +0·003 | +0·003 | +0·003 | +0·004 | +0·004 | +0·004 |

| $t$ | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 100 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | $P = 14 \cdot 0$.[1] | | | | | | |
| $d_L$ | 1·156 | 1·152 | 1·148 | 1·144 | 1·139 | 1·134 | 1·128 | 1·122 | 1·116 | 1·110 | 1·104 |
| $d_{VIII}$ | 1·160 | 1·156 | 1·151 | 1·145 | 1·139 | 1·133 | 1·127 | 1·121 | 1·114 | 1·107 | 1·101 |
| $\Delta_{VIII}$ | −0·004 | −0·004 | −0·003 | −0·001 | 0 | +0·001 | +0·001 | +0·001 | +0·002 | +0·003 | +0·003 |
| | | | | | $P = 6 \cdot 65$. | | | | | | |
| $d_L$ | 1·075 | 1·071 | 1·069 | 1·065 | 1·061 | 1·056 | 1·051 | 1·045 | 1·040 | 1·034 | 1·029 |
| $d_{VIII}$ | 1·075 | 1·073 | 1·069 | 1·065 | 1·060 | 1·055 | 1·049 | 1·043 | 1·037 | 1·031 | 1·024 |
| $\Delta_{VIII}$ | 0 | −0·002 | 0 | 0 | +0·001 | +0·001 | +0·002 | +0·002 | +0·003 | +0·003 | +0·005 |

Die Übereinstimmung zwischen der Lunge'schen Tabelle und der Formel VIII ist nicht befriedigend, da Abweichungen bis 0·005 vorkommen. Bei Temperaturen über 40° sind die Zahlen von Lunge fast durchwegs höher als die aus Formel VIII folgenden. Dagegen sind von 20° abwärts die Zahlen Lunge's meist niedriger. Diese Unterschiede können indes nicht gegen Formel VIII ins Treffen geführt werden, wie aus dem Vergleiche der Lunge'schen Angaben mit den von Bremer und von Walter gefundenen Zahlen hervorgeht ($\Delta = d_L - d_{gef.}$).

---

[1] Für dieselbe Lösung gibt Lunge die Dichte bei 30° zu 1·144, bei 15° zu 1·150 an. Unter Benützung der Lunge'schen Tabellen für 30° und 15° folgen für diese Lösung die Prozentgehalte 13·96 und 14·02. Daher wurde 14·0 angenommen.

## Versuche von Bremer.

$P = 3 \cdot 142.$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $t$ ... | 22·54 | 42·21 | 53·47 | 68·88 |
| $d_L$ .. | 1·033 | 1·024 | 1·018 | 1·010 |
| $d_{gef.}$ | 1·030 | 1·023 | 1·017 | 1·009 |
| Δ... | +0·003 | +0·001 | +0·001 | +0·001 |

$P = 6 \cdot 94.$

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ ... | 16·13 | 25·97 | 34·09 | 48·45 | 64·68 | 75·29 | 99·73 |
| $d_L$ .. | 1·073 | 1·070 | 1·066 | 1·060 | 1·051 | 1·046 | 1·032 |
| $d_{gef.}$ | 1·072 | 1·069 | 1·065 | 1·059 | 1·050 | 1·044 | 1·027 |
| Δ... | +0·001 | +0·001 | +0·001 | +0·001 | +0·001 | +0·002 | +0·005 |

$P = 10 \cdot 131.$

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ ... | 18·29 | 24·33 | 29·23 | 34·50 | 39·76 | 70·04 |
| $d_L$ .. | 1·106 | 1·103 | 1·101 | 1·099 | 1·097 | 1·080 |
| $d_{gef.}$ | 1·106 | 1·103 | 1·101 | 1·099 | 1·096 | 1·080 |
| Δ... | 0 | 0 | 0 | 0 | +0·001 | 0 |

## Versuche von Walter.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $P$... | 25·20 | 22·25 | 18·26 | 18·23 | 14·06 |
| $t$ ... | 60 | 60 | 80 | 60 | 60 |
| $d_L$ .. | 1·257 | 1·223 | 1·162 | 1·176 | 1·128 |
| $d_{gef.}$ | 1·255 | 1·219 | 1·161 | 1·175 | 1·128 |
| Δ... | +0·002 | +0·004 | +0·001 | +0·001 | 0 |

Man sieht, daß die Lunge'schen Zahlen (mit Ausnahme der Lösung mit $P = 10 \cdot 13$) fast durchwegs höher sind[1] als die Angaben zweier unabhängiger Beobachter. Die Abweichung erreicht (geradeso wie beim Vergleiche mit Formel VIII) in einem Falle 0·005. Bei höheren Temperaturen weichen die Lunge'schen Zahlen von den Beobachtungen und von der Formel VIII im gleichen Sinn und um ungefähr denselben Betrag ab. Daher ist die Formel VIII der Lunge'schen Tabelle bei höheren Temperaturen jedenfalls überlegen.

---

[1] Daß diese Abweichungen zum Teile darauf beruhen, daß vielleicht Lunge's Dichten nicht auf Wasser von 4° bezogen sind, ist wenig wahrscheinlich. Denn die Lunge'sche Tabelle für 15° stimmt mit den Beobachtungen von Bremer überein, während sie durchwegs um 0·001 höhere Werte enthalten müßte, wenn die Dichten sich auf Wasser von 15° beziehen würden.

## Gültigkeitsbereich und Genauigkeit der Formeln.

Die zur Prüfung der Formeln V bis VIII herangezogenen Versuche betreffen so ziemlich das ganze Gebiet der stabilen Sodalösungen zwischen 0 und 100°. Als nicht geprüft sind zu betrachten die ganz konzentrierten Sodalösungen (30 bis 37%), die in der Nähe des Löslichkeitsmaximums (32°) stabil sind. Es fehlen ferner Dichtebestimmungen an konzentrierten Lösungen (20 bis 30%) bei Temperaturen zwischen 90 und 100°. Es bleibt daher zweifelhaft, mit welchen Fehlern die Anwendung der Formeln in diesen Gebieten behaftet ist. Doch glaube ich, daß man sie mindestens auf die 20- bis 30prozentigen Lösungen bis 100° ohne erheblichen Fehler wird anwenden dürfen. Bedenken hinsichtlich der Anwendbarkeit auf Lösungen von etwa 2 bis 8° C. können ebenfalls erhoben werden, und zwar insbesondere wegen des Dichtemaximums des reinen Wassers. Da aber in diesem Gebiete die Dichte des reinen Wassers sich um nicht viel mehr als 0·0001 ändert, glaube ich, daß die Fehler der Formeln bei 2 bis 8° nicht wesentlich größer sein werden als bei 0° und 10°.

Abgesehen von diesen Gebieten kann über die Fehler der Formeln zusammenfassend das Folgende gesagt werden. Im allgemeinen stellen sie die Dichten so dar, daß die dritte Dezimale um eine Einheit fehlerhaft sein kann; eine größere Genauigkeit kann nicht beansprucht werden, da die benützten Beobachtungen zum Teile keine größere Genauigkeit haben. Größere Abweichungen (über $\pm 0 \cdot 0014$) kommen in folgenden Gebieten vor.

Formel V (Dichte als lineare Funktion von $t$ und quadratische Funktion von $N$) gibt zu niedrige Werte bei niedrigen Temperaturen. Der Fehler ist um so größer, je niedriger die Temperatur und je höher die Konzentration und erreicht im ungünstigsten Falle ($P = 15$, $t = 0$) fast 0·01. Ungefähr 0·005 beträgt der Fehler für $P = 5$ bei $t = 0$, $P = 10$ bei $t = 15$, $P = 28$ bei $t = 30$. Von 40° aufwärts kann die Formel wahrscheinlich auch für konzentrierte Lösungen als richtig angesehen werden; für $P = 7$ ist sie von 34° ab, für $P = 3$ von 22° ab richtig. Erst über 90° treten abermals Fehler auf, die aber

bei 100° für $P = 15$ noch unter 0·003 bleiben. Auch hier sind die berechneten Dichten zu niedrig.

Ähnliches gilt für Formel VI (Dichte als lineare Funktion von $t$ und quadratische von $P$); nur sind die Fehler kleiner und erreichen höchstens 0·007 (bei $P = 15$, $t = 0$). Für $P = 3$, $t = 18$ sowie $P = 7$, $t = 25$ ist die Formel bereits brauchbar.

Formel VII (Dichte als quadratische Funktion von $t$ und $N$) kann im ganzen untersuchten Intervall als ziemlich richtig gelten. Die Abweichungen überschreiten (mit einer Ausnahme) nicht 0·002. Bei 15° sind die berechneten Dichten für $P > 10$ um diesen Betrag größer als die gefundenen, bei 30° und darüber sind sie auf 0·001 richtig. Erwähnenswert ist noch, daß für $P = 7$ die berechnete Dichte bei 75° um 0·0016 zu klein ist.

Formel VIII (Dichte als quadratische Funktion von $t$ und $P$) verhält sich im allgemeinen wie Formel VII; nur sind die bei niederen Temperaturen eintretenden Abweichungen etwas größer. Gegenüber der Gerlach-Lunge'schen Tabelle für 15° sind für $P = 11·8$ bis 14·2 die berechneten Werte um 0·003 bis 0·004 zu groß. Auch bei der Berechnung der Bremer'schen Versuche mit $P = 7$ und $P = 10$ bei Zimmertemperatur (für $t = 10$ bis 30°) zeigen sich Abweichungen derart, daß die berechneten Dichten zu groß sind (höchstens um 0·0026). Der Fehler, den Formel VII bei $t = 75°$, $P = 7$ aufweist, tritt bei Formel VIII nicht deutlich hervor, da die Abweichung nur 0·0009 beträgt.

Es ist immerhin ein bemerkenswerter Erfolg der gewählten Formeln, daß sie ein so umfangreiches Gebiet mit ziemlicher Annäherung darstellen. Es sei daher nochmals hervorgehoben, daß ihnen folgende Annahmen zu Grunde liegen:

1. Bei gegebener Temperatur läßt sich die Dichte darstellen durch Formeln von der Form $d_w + AX + BX^2$, wo $d_w$ die Dichte des reinen Wassers bei derselben Temperatur, $X$ die Gehaltsangabe (Normalität oder Prozentgehalt), $A$ und $B$ Konstanten bedeuten.

2. Der Einfluß der Temperatur läßt sich dadurch zum Ausdrucke bringen, daß man $A$ und $B$ als Funktionen der Temperatur darstellt. Schon die Annahme einer linearen Funktion



gibt innerhalb eines umfangreichen Gebietes eine ziemliche Annäherung.

Endlich sei erwähnt, daß die für 60° beziehungsweise 80° geltenden Formeln I bis IV in den Formeln VII und VIII enthalten sind und daß daher die Prüfung der letzteren Formeln auch die Anwendbarkeit der Formeln I bis IV für verdünnte Lösungen beweist. Daß übrigens die Formeln VII und VIII wegen der Ungleichmäßigkeit und Unvollständigkeit der zu Grunde liegenden Versuche nur als vorläufige zu betrachten sind, braucht wohl kaum ausdrücklich hervorgehoben zu werden.

## Lösungen von NaHO bei 60°.

Die von Herrn Walter untersuchten NaHO-Lösungen waren nicht ganz frei von Carbonat; diesbezüglich konnte aber eine Korrektur angebracht werden. Es zeigte sich nämlich, wie später gezeigt wird, daß die Dichte von Lösungen, die $Na_2CO_3$ und NaHO nebeneinander enthalten, sich bei gleichem Gesamttiter annähernd linear mit dem Sodagehalt ändert. Ist $d'$ die Dichte einer $Na_2CO_3$-Lösung von der Normalität $N$, $d''$ die Dichte einer reinen NaHO-Lösung von gleicher Normalität, so kann die Dichte ($d$) einer Lösung, die in Bezug auf $Na_2CO_3$ die Normalität $N'$, in Bezug auf NaHO die Normalität $N—N'$ hat, annähernd ausgedrückt werden durch

$$d = d'' + \frac{(d'-d'')N'}{N}.$$

Aus dieser Formel kann $d''$ berechnet werden, da $d$, $N$ und $N'$ durch den Versuch gegeben ist und $d'$ aus Formel I berechnet werden kann. Die kleine Ungenauigkeit der Formel bewirkt keinen merklichen Fehler, da die anzubringende Korrektur im höchsten Falle 0·0014 betrug.

In der folgenden Tabelle bedeutet $N_{60}$ die Normalität der Lösung, $P$ den Prozentgehalt reiner Natronlauge von der Normalität $N_{60}$, $d$ die, wie angegeben, ermittelte Dichte der reinen NaHO-Lösung. $\frac{\Delta d}{\Delta N}$ und $\frac{\Delta d}{\Delta P}$ sind Differenzen der Dichten zweier nebeneinander stehender Lösungen, dividiert

durch die Differenzen der Normalitäten beziehungsweise Prozentgehalte. $d_{IX}$, $d_x$, $d_X$ sind Dichten, die nach den im folgenden entwickelten Formeln berechnet sind, $\Delta_{IX}$, $\Delta_x$, $\Delta_X$ ihre Differenzen gegen die gefundene und wegen des $Na_2CO_3$-Gehaltes korrigierte Dichte.

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $N$ ....... | 7·080 | | 6·126 | | 5·054 | | 4·100 | | 3·081 |
| $P$ ....... | 23·06 | | 20·43 | | 17·32 | | 14·45 | | 11·20 |
| $d$ ........ | 1·2298 | | 1·2015 | | 1·1684 | | 1·1366 | | 1·1013 |
| $\frac{\Delta d}{\Delta N}$ ..... | | 0·0297 | | 0·0309 | | 0·0333 | | 0·0346 | |
| $\frac{\Delta d}{\Delta P}$ ..... | | 0·0108 | | 0·0106 | | 0·0111 | | 0·0109 | |
| $d_{IX}$ ...... | 1·2297 | | 1·2016 | | 1·1681 | | 1·1367 | | 1·1013 |
| $\Delta_{IX}$ ..... | +0·0001 | | —0·0001 | | +0·0003 | | —0·0001 | | 0 |
| $d_x$ ....... | 1·2298[1] | | 1·2012 | | 1·1676 | | 1·1365 | | 1·1013[1] |
| $\Delta_x$ ....... | 0 | | +0·0003 | | +0·0008 | | +0·0001 | | |
| $d_X$ ...... | 1·2302 | | 1·2014 | | 1·1676 | | 1·1367 | | 1·1017 |
| $\Delta_X$ ...... | —0·0004 | | +0·0001 | | +0·0008 | | —0·0001 | | —0·0004 |

Der Gang der Differenzquotienten zeigt, daß die Dichten nicht als lineare Funktionen der Normalitäten darstellbar sind. Nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet sich unter Benützung der Dichte des Wassers bei 60°

$$d_{60} = 0·9833 + 0·04099\, N_{60} - 0·0008730\, N_{60}^2. \qquad \text{IX)}$$

Die Formel gibt die Beobachtungen sehr gut wieder, wie die damit berechneten Dichten ($d_{IX}$ der Tabelle) und deren Abweichungen gegen die aus den Versuchen abgeleiteten ($\Delta_{IX}$) zeigen. Sie wird wohl auch annähernd für verdünntere Lösungen brauchbar sein. Dagegen sind Extrapolationen auf erheblich konzentriertere Lösungen unzulässig, da die Formel für $N = 23·5$ ein Dichtemaximum gibt.

Die Dichte der untersuchten NaHO-Lösungen läßt sich im untersuchten Bereiche sehr annähernd als lineare Funktion der Prozentgehalte darstellen. Aus den Werten für $P = 23·06$ und $11·20$ ergibt sich $d_{60} = 0·9799 + 0·010835\, P$ (vergl. $d_x$

[1] Zur Berechnung der Konstanten verwendet.

und $\Delta_x$ der Tabelle). Da aber diese Formel im Gebiete der verdünnten Lösungen ungenau werden muß, habe ich auch eine quadratische Formel berechnet, welche die Dichte des reinen Wassers enthält. Sie lautet

$$d_{60} = 0·9833+0·010464\,P+0·00001050\,P^2. \qquad \text{X)}$$

Wie $d_X$ und $\Delta_X$ zeigen, schließt sie sich den Beobachtungen etwas schlechter an als die lineare Formel; sie bietet aber mehr Aussicht auf Brauchbarkeit für verdünntere Lösungen.

## Lösungen von NaHO bei 80°.

Durch die im vorigen angegebene Verbesserung erhält man für die Dichte $Na_2CO_3$-freier NaHO-Lösungen:

| $N_{80}$ | $P$ | $d$ |
|---|---|---|
| 7·078 | 23·25 | 1·2195 |
| 4·015 | 14·33 | 1·1223 |

Hieraus berechnen sich die Formeln

$$d_{80} = 0·9719+0·04072\,N_{80}-0·000810\,N_{80}^2 \qquad \text{XI)}$$

$$d_{80} = 0·9719+0·010248\,P+0·00001728\,P^2. \qquad \text{XII)}$$

## Lösungen von NaHO bei beliebiger Temperatur.

Aus den Gleichungen IX bis XII kann man folgende Formeln gewinnen:

$$d_t = d_w^t+(0·04180-0·0000135\,t)N_t-$$
$$-(0·001062-0·00000315\,t)N_t^2 \qquad \lambda)$$

$$d_t = d_w^t+(0·011112-0·0000108\,t)P+$$
$$+(-0·00000984+0·000000339\,t)P^2. \qquad \mu)$$

Wie die folgende Tabelle (berechnete Dichten $d_\lambda$ und $d_\mu$, Differenzen zwischen gefundenen und berechneten Werten $\Delta_\lambda$ und $\Delta_\mu$) zeigt, stellen diese Formeln die Beobachtungen bei 15° nicht dar.

Die Abweichungen erreichen schon bei 25% 0·011 beziehungsweise 0·007. Es mußten daher Glieder mit $t^2$ hinzugefügt werden. Zu diesem Zwecke konnten die für 15° gültigen

Tabellen von Schiff-Gerlach, Lunge oder Pickering benützt werden, die sich untereinander zum Teile nicht unbeträchtlich unterscheiden, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht.

| $P$ | $d$ nach Gerlach | $d$ nach Lunge | $d$ nach Pickering | $\Delta$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 1·012 | 1·012 | 1·011 | +0·001 |
| 3 | 1·035 | 1·032 | 1·033 | —0·001 |
| 5 | 1·058 | 1·056 | 1·055 | +0·001 |
| 7 | 1·081 | 1·080 | 1·078 | +0·002 |
| 10 | 1·115 | 1·115 | 1·111 | +0·004 |
| 15 | 1·170 | 1·169 | 1·167 | +0·002 |
| 20 | 1·225 | 1·225 | 1·222 | +0·003 |
| 25 | 1·279 | 1·276 | 1·277 | —0·001 |
| 30 | 1·332 | 1·333 | 1·331 | +0·002 |
| 40 | 1·437 | 1·438 | 1·434 | +0·004 |

$\Delta$ sind die Differenzen zwischen den Dichten nach Lunge und nach Pickering. Die Zahlen Gerlach's unterscheiden sich meistens wenig von denen Lunge's.

Ich habe im folgenden die Angaben Pickering's benützt. Zu diesem Zwecke habe ich aus den Angaben von Pickering für 5, 10, 15, 20 und 25% NaHO folgende Interpolationsformeln abgeleitet:

$$d_{15} = 0·9991 + 0·04297\, N_t — 0·0010263\, N_t^2 \qquad \nu)$$

$$d_{15} = 0·9991 + 0·011249\, P — 0·00000535\, P^2. \qquad o)$$

Beide Formeln versagen bei sehr hohen Konzentrationen. Im übrigen stellt, wie die folgende Tabelle ($d_\nu$, $\Delta_\nu$, $d_o$, $\Delta_o$) zeigt, die Formel $\nu$ die Dichte bei 25% mit einem Fehler von höchstens 0·0014, Formel o bis 30% mit einem Fehler von höchstens 0·0006 dar (bis 25% 0·0003).

Die Formeln IX bis XII, $\nu$ und o lassen sich zusammenfassen in

$$d_t = d_w^t + 0·04405 — 0·0000791\, t + 0·000000469\, t^2) N_t$$
$$— (0·001081 — 0·00000370\, t + 0·0000000039\, t^2) N_t^2 \qquad XIII)$$

$$d_t = d_w^t + (0·0116027 — 0·0000251 11\, t + 0·00000010222\, t^2) P$$
$$+ (0·000006746 — 0·00000014474\, t +$$
$$+ 0·0000000034553\, t^2) P^2. \qquad XIV)$$

Man wird erwarten dürfen, daß die Formeln die Dichten von Lösungen mit 0 bis 25% NaHO zwischen 15 und 80° in der dritten Dezimale ungefähr (auf zwei Einheiten) richtig wiedergeben. Doch leidet diese Vermutung an einiger Unsicherheit, da keine Temperatur zwischen 15 und 60° und keine verdünnte Lösung bei höherer Temperatur geprüft ist.

Tabelle von Pickering (15°).

| $P$ | 1 | 3 | 5 | 7 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 40 | 50 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $N_{15}$ | 0·2523 | 0·7734 | 1·320 | 1·883 | 2·773 | 4·368 | 6·101 | 7·969 | 9·970 | 14·32 | 19·10 |
| $d_{gef.}$ | 1·0106 | 1·0331 | 1·0555 | 1·0777 | 1·1111 | 1·1665 | 1·2219 | 1·2771 | 1·3312 | 1·4343 | 1·5303 |
| $d_{\lambda}$ | 1·0095 | 1·0307 | 1·0522 | 1·0738 | 1·1066 | 1·1615 | 1·2151 | 1·2661 | 1·3130 | 1·3867 | 1·4234 |
| $\Delta_{\lambda}$ | +0·0011 | +0·0024 | +0·0033 | +0·0039 | +0·0045 | +0·0050 | +0·0068 | +0·0110 | +0·0182 | +0·0476 | +0·1069 |
| $d_{\mu}$ | — | — | 1·0537 | — | 1·1081 | 1·1623 | 1·2162 | 1·2699 | — | — | — |
| $\Delta_{\mu}$ | — | — | +0·0018 | — | +0·0030 | +0·0042 | +0·0057 | +0·0072 | — | — | — |
| $d_{XIII} = d_{v}$ | 1·0098 | 1·0317 | 1·0541 | 1·0764 | 1·1104 | 1·1672 | 1·2231 | 1·2764 | 1·3256 | 1·4041 | 1·4457 |
| $\Delta_{XIII} = \Delta_{v}$ | +0·0008 | +0·0014 | +0·0014 | +0·0013 | +0·0007 | −0·0007 | −0·0012 | +0·0007 | +0·0056 | +0·0302 | +0·0846 |
| $d_{XIV} = d_{0}$ | 1·0103 | 1·0328 | 1·0552 | 1·0775 | 1·1111 | 1·1666 | 1·2220 | 1·2770 | 1·3318 | 1·4405 | 1·5482 |
| $\Delta_{XIV} = \Delta_{0}$ | +0·0003 | +0·0003 | +0·0003 | +0·0002 | 0 | −0·0001 | −0·0001 | −0·0001 | −0·0006 | −0·0062 | −0·0179 |

Eine erheblich schlechtere Übereinstimmung zeigen allerdings vereinzelte, zu besonderen Zwecken ausgeführte Dichtebestimmungen; sie sind durchwegs höher als die berechneten Dichten. Vielleicht sind die Abweichungen auf einen $CO_2$-Gehalt der untersuchten Lösungen zurückzuführen.

| Beobachter .. | Le Blanc[1] | Le Blanc[1] | Le Blanc u. Rohland[2] | Kanitz[3] | Kanitz[3] | Kanitz[3] | Kanitz[3] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $P$ ...... | 8·73 | 3·67 | 3·82 | — | — | — | — |
| $N_t$ ..... | — | — | — | 1 | 0·5 | 0·25 | 0·125 |
| $t$ ...... | 20° | 20° | 20° | 25° | 25° | 25° | 25° |
| $d_{gef.}$ ... | 1·0968 | 1·0416 | 1·0464 | 1·0432 | 1·0210 | 1·0113 | 1·0058 |
| $d_{XIII}$ ... | — | — | — | 1·0385 | 1·0181 | 1·0076 | 1·0023 |
| $\Delta_{XIII}$ ... | — | — | — | +0·0047 | +0·0029 | +0·0037 | +0·0035 |
| $d_{XIV}$ ... | 1·0959 | 1·0392 | 1·0409 | — | — | — | — |
| $\Delta_{XIV}$ ... | +0·0009 | +0·0024 | +0·0055 | — | — | — | — |

## Tabelle von Lunge für die Änderung der Dichte mit der Temperatur.

Ein Vergleich dieser Tabelle mit Formel XIV ergibt folgendes. $d_L$ sind die aus der Tabelle von Lunge interpolierten Dichten, $d_{XIV}$ die nach der Formel berechneten, $\Delta$ ist $d_L - d_{XIV}$.

| $t$ ... | 0° | 10° | 20° | 40° | 60° | 80° | 100° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | $P = 30.$ | | | |
| $d_L$ .. | 1·341 | 1·335 | 1·331 | 1·320 | 1·310 | 1·299 | 1·289 |
| $d_{XIV}$ | 1·354 | 1·346 | 1·337 | 1·321 | 1·307 | 1·295 | 1·286 |
| $\Delta$ ... | —0·013 | —0·011 | —0·006 | —0·001 | +0·003 | +0·004 | +0·003 |
| | | | | $P = 25.$ | | | |
| $d_L$ .. | 1·284 | 1·279 | 1·273 | 1·263 | 1·252 | 1·241 | 1·229 |
| $d_{XIV}$ | 1·294 | 1·287 | 1·280 | 1·265 | 1·251 | 1·239 | 1·228 |
| $\Delta$ ... | —0·010 | —0·008 | —0·007 | —0·002 | +0·001 | +0·002 | +0·001 |
| | | | | $P = 20.$ | | | |
| $d_L$ .. | 1·232 | 1·227 | 1·222 | 1·213 | 1·203 | 1·193 | 1·182 |
| $d_{XIV}$ | 1·235 | 1·229 | 1·223 | 1·210 | 1·197 | 1·184 | 1·172 |
| $\Delta$ ... | —0·003 | —0·002 | —0·001 | +0·003 | +0·006 | +0·009 | +0·010 |

[1] Zeitschr. für physik. Chemie, *4*, 555 (1889).
[2] Zeitschr. für physik. Chemie, *19*, 272 (1896).
[3] Zeitschr. für physik. Chemie, *22*, 341 (1897).

| $t$ ... | 0° | 10° | 20° | 40° | 60° | 80° | 100° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | $P = 10.$ | | | |
| $d_L$.. | 1·120 | 1·117 | 1·113 | 1·105 | 1·095 | 1·084 | 1·072 |
| $d_{XIV}$ | 1·117 | 1·114 | 1·110 | 1·101 | 1·089 | 1·076 | 1·062 |
| Δ... | +0·003 | +0·003 | +0·003 | +0·004 | +0·006 | +0·008 | +0·010 |
| | | | | $P = 5.$ | | | |
| $d_L$.. | 1·060 | 1·057 | 1·054 | 1·048 | 1·039 | 1·028 | 1·016 |
| $d_{XIV}$ | 1·058 | 1·057 | 1·054 | 1·046 | 1·036 | 1·024 | 1·010 |
| Δ... | +0·002 | 0 | 0 | +0·002 | +0·003 | +0·004 | +0·006 |
| | | | | $P = 1.$ | | | |
| $d_L$.. | 1·016 | 1·013 | 1·010 | 1·004 | 0·995 | 0·983 | 0·972 |
| $d_{XIV}$ | 1·011 | 1·011 | 1·009 | 1·003 | 0·994 | 0·982 | 0·969 |
| Δ... | +0·005 | +0·002 | +0·001 | +0·001 | +0·001 | +0·001 | +0·003 |

Die Zahlen der Lunge'schen Tabelle sind in der Regel höher als die aus Formel XIV folgenden. Nur bei konzentrierten Lösungen und niederen Temperaturen kehrt sich das Verhältnis um. Es läßt sich nicht sagen, welche Zahlen richtiger sind. Die experimentelle Unterlage der Formel XIV ist nicht umfassend genug. Aber anderseits ist mir über die der Lungeschen Tabelle zu Grunde liegenden Versuche nichts bekannt.

Immerhin sind einige Umstände geeignet, Bedenken gegen die Lunge'sche Tabelle zu erwecken. Daß die Lunge'sche Tabelle für 15° höhere Werte gibt als die von Pickering, ist schon erwähnt. Wie nach dem Vergleiche mit Formel XIV selbstverständlich ist, gibt sie auch bei 60° und 80° höhere Werte als die Versuche von Walter. Die Größe der Abweichungen erhellt aus folgender Tabelle, in der $d_L$ Dichten nach Lunge, $d_{gef.}$ Dichten nach den Walter'schen Versuchen bedeuten. Δ ist $d_L - d_{gef.}$.

| $t$ ... | 60° | 60° | 60° | 60° | 60° | 80° | 80° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $P$... | 23·06 | 20·43 | 17·32 | 14·45 | 11·20 | 23·25 | 14·33 |
| $d_L$.. | 1·234 | 1·207 | 1·176 | 1·142 | 1·107 | 1·225 | 1·130 |
| $d_{gef.}$ | 1·230 | 1·202 | 1·168 | 1·134 | 1·101 | 1·220 | 1·122 |
| Δ... | +0·004 | +0·005 | +0·008 | +0·008 | +0·006 | +0·005 | +0·008 |

Ferner spricht gegen die Tabelle von Lunge, daß sie bei verdünnten Lösungen ($P$ unter 1·2) kein oberhalb 0° liegendes Dichtemaximum erkennen läßt.[1] Die Formel XIV gibt dagegen beispielsweise für $P = 1$ ein Dichtemaximum in der Gegend von 2°. Die so berechnete Temperatur ist wahrscheinlich etwas zu hoch. Aber mit Rücksicht auf die geringe Änderung der Dichte in der Nähe des Maximums entspricht die Annäherung jedenfalls den berechtigten Anforderungen.

### Lösungen von NaHO und $Na_2CO_3$.

Es ist bereits erwähnt worden, daß die Dichte gemischter Lösungen von gleichem Gesamttiter sich annähernd linear mit dem Sodagehalt ändert oder mit andern Worten, daß sie nach der Mischungsregel aus den Dichten der $Na_2CO_3$- und NaHO-Lösung von gleichem Gesamttiter berechenbar ist.[2] Ist $N'$ die Normalität in Bezug auf $Na_2CO_3$, $N''$ in Bezug auf NaHO und ist $N = N'+N''$, ferner $A$ und $B$ die Koeffizienten der Gleichungen $d = d_w+AN+BN^2$, so ist annähernd

$$d = d_w+(A'+B'N)N'+(A''+B''N)N''$$
$$= d_w+A'N'+B'N'^2+A''N''+B''N''^2+(B'+B'')N'N''.$$

Auch hinsichtlich der Prozentgehalte gilt, daß bei gleichem Gesamtprozentgehalte die Dichte sich annähernd linear mit dem Sodagehalt ändert. In der vorstehenden Formel sind nur die $N$ durch die $P$ zu ersetzen.

So bekommt man aus den Formeln I und IX beziehungsweise II und X für 60° die Formeln

$$d_{60} = 0 \cdot 9834^{3}+0 \cdot 05082 N'_{60}-0 \cdot 0008915 N'^2_{60}+0 \cdot 04099 N''_{60} -0 \cdot 000873 N''^2_{60}-0 \cdot 0017645 N'_{60} N''_{60} \qquad \pi)$$

$$d_{60} = 0 \cdot 9834^{3}+0 \cdot 009657 P'+0 \cdot 00004350 P'^2+ +0 \cdot 010464 P''+0 \cdot 00001050 P''^2+0 \cdot 00005400 P'P''. \qquad \rho)$$

---

[1] Vergl. de Coppet, Jahresber. für Chemie, 1871, 31.

[2] Vergl. dazu Tammann, Zeitschr. für physik. Chemie, *14*, 172 (1894).

[3] Diese Zahl wurde mit Rücksicht auf den Umstand gewählt, daß die Formeln I und II mit 0·9835 gerechnet sind.

Die Abweichungen zwischen gefundener und berechneter Dichte übersteigen (vom Versuche V, 3 abgesehen, der auf einer einzigen Messung beruht) nicht 0·0026; aber die berechneten Dichten sind durchwegs zu groß. Es tritt daher eine kleine Abweichung von der einfachen Proportionalität auf. Eine Korrektur der Formeln ist jedenfalls so anzubringen, daß nur der Faktor von $N'N''$, beziehungsweise $P'P''$ geändert wird, weil die Änderung eines andern Koeffizienten die Änderung der Formeln für reine $Na_2CO_3$- oder NaHO-Lösungen bedeuten würde.

Demgemäß kann man setzen:

$$d_{60} = 0\cdot9834+0\cdot05082\,N'_{60}-0\cdot0008915\,N'^2_{60}+ +0\cdot04099\,N''_{60}-0\cdot000873\,N''^2_{60}-0\cdot0019419\,N'_{60}N''_{60} \quad \text{XV)}$$

$$d_{60} = 0\cdot9834+0\cdot009657\,P'+0\cdot00004350\,P'^2+ +0\cdot010464\,P''+0\cdot00001050\,P''^2+ +0\cdot00004166\,P'P''. \quad \text{XVI)}$$

Diese Formeln geben (von Versuch V, 3 abgesehen) keine Abweichung, die 0·001 wesentlich übersteigt.

| Nummer. | V, 1 | V, 2 | V, 3 | V, 4 | V, 5 | V, 6 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $d_{gef.}$ | 1·2621 | 1·2302 | 1·1952 | 1·1594 | 1·1521 | 1·1158 |
| $d_{\pi}$ | 1·2634 | 1·2328 | 1·1996 | 1·1604 | 1·1529 | 1·1170 |
| $\Delta_{\pi}$ | —0·0013 | —0·0026 | —0·0044 | —0·0010 | —0·0008 | —0·0012 |
| $d_{\rho}$ | 1·2635 | 1·2325 | 1·1995 | 1·1599 | 1·1527 | 1·1174 |
| $\Delta_{\rho}$ | —0·0014 | —0·0023 | —0·0043 | —0·0005 | —0·0006 | —0·0016 |
| $d_{XV}$ | 1·2612 | 1·2310 | 1·1984 | 1·1596 | 1·1522 | 1·1165 |
| $\Delta_{XV}$ | +0·0009 | —0·0008 | —0·0032 | —0·0002 | —0·0001 | —0·0007 |
| $d_{XVI}$ | 1·2615 | 1·2309 | 1·1983 | 1·1590 | 1·1519 | 1·1169 |
| $\Delta_{XVI}$ | +0·0006 | —0·0007 | —0·0031 | +0·0004 | +0·0002 | —0·0011 |

Analog erhält man für 80° nach Anbringung einer Korrektur

$$d_{80} = 0\cdot9719+0\cdot05070\,N'_{80}-0\cdot0008617\,N'^2_{80}+ +0\cdot04072\,N''_{80}-0\cdot000810\,N''^2_{80}- -0\cdot0019046^{1}\,N'_{80}N''_{80} \quad \text{XVII)}$$

$$d_{80} = 0\cdot9719+0\cdot009523\,P'+0\cdot00004470\,P'^2+ +0\cdot010248\,P''+0\cdot00001728\,P''^2+ +0\cdot00004385^{2}\,P'P''. \quad \text{XVIII)}$$

---

[1] Ohne Korrektur 0·001672, $\Delta$ = —0·0031 und —0·0005.

[2] Ohne Korrektur 0·00006198, $\Delta$ = —0·0034 und —0·0003.

Die Berechnung der Walter'schen Versuche ergibt:

| Nummer .... | VI, 1 | VI, 2 | VII, 1 | VII, 2 | VII, 3 | VII, 4 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $N'_{80}$ ........ | 3·598 | 2·040 | 0·838 | 0·682 | 0·467 | 0·339 |
| $N''_{80}$ ........ | 3·480 | 1·975 | 4·070 | 3·884 | 3·510 | 2·783 |
| $d_{gef.}$ ........ | 1·2510 | 1·1417 | 1·157 | 1·142 | 1·126 | 1·097 |
| $d_{XVII}$ ....... | 1·2514 | 1·1412 | 1·160 | 1·147 | 1·125 | 1·094 |
| $\Delta_{XVII}$ ....... | —0·0004 | +0·0005 | —0·003 | —0·005 | +0·001 | +0·003 |
| $d_{XVIII}$ ...... | 1·2514 | 1·1408 | 1·159 | 1·147 | 1·125 | 1·094 |
| $\Delta_{XVIII}$ ...... | —0·0004 | +0·0009 | —0·002 | —0·005 | +0·001 | +0·003 |

Die Formeln stellen also die Versuche innerhalb der Fehlergrenzen dar, jedoch mit Ausnahme von VII, 2. Mit Rücksicht darauf, daß die Zusammensetzung der Lösung bei diesen Versuchen sich von VII, 3 nicht stark unterscheidet, bin ich geneigt anzunehmen, daß der Fehler nicht auf Seite der Formel liegt. Die Versuche VII können nach der Art ihrer Ausführung keine genauen Dichtewerte liefern, da die Dichte bei 80° aus der nicht sehr genau bestimmten Dichte bei 11·5° und dem Ausdehnungskoeffizienten abgeleitet wurde.

Leitet man in ähnlicher Weise wie für 60° und 80° Formeln für beliebige Temperaturen aus den Formeln VII, VIII, XIII und XIV ab, so wird auch in ihnen das Glied mit $N'N''$ beziehungsweise $P'P''$ einer Korrektur bedürfen. In Ermangelung ausreichender Anhaltspunkte habe ich angenommen, daß diese Korrektur eine lineare Temperaturfunktion ist, die aus den Korrekturen bei 60° und 80° abgeleitet werden kann. So erhält man

$$\begin{aligned} d_t = d^t_w &+ (0·05534 - 0·0001273\,t + 0·000000867\,t^2)\,N'_t \\ &- (0·0012244 - 0·00000859\,t + 0·0000000507\,t^2)\,N'^2 \\ &+ (0·04405 - 0·0000791\,t + 0·000000469\,t^2)\,N''_t \\ &- (0·001081 - 0·00000370\,t + 0·0000000039\,t^2)\,N''^2_t \\ &- (0·0023172 - 0·00000953\,t + 0·0000000546\,t^2)\,N'_t N''_t \end{aligned} \qquad \text{XIX)}$$

$$\begin{aligned} d_t = d^t_w &+ (0·0111726 - 0·00003918\,t + 0·000000232\,t^2)\,P' \\ &+ (0·000016956 + 0·0000007272\,t - 0·00000000478\,t^2)\,P'^2 \\ &+ (0·0116027 - 0·0000251\,11\,t + 0·00000010222\,t^2)\,P'' \\ &+ (0·000006746 - 0·00000014474\,t + \\ &\qquad + 0·0000000034553\,t^2)\,P''^2 \\ &+ (0·000028732 + 0·00000029496\,t - \\ &\qquad - 0·000000001325\,t^2)\,P'P''. \end{aligned} \qquad \text{XX)}$$

Mit diesen Formeln habe ich versuchsweise die Bestimmungen von Walter bei 11·5° berechnet.

| Nummer.... | VII, 1 | VII, 2 | VII, 3 | VII, 4 | VII, 5 |
|---|---|---|---|---|---|
| $d_{gef.}$....... | 1·196 | 1·182 | 1·164 | 1·136 | 1·186 |
| $d_{XIX}$ ...... | 1·201 | 1·188 | 1·165 | 1·132 | 1·189 |
| $\Delta_{XIX}$ ...... | —0·005 | —0·006 | —0·001 | +0·004 | —0·003 |
| $d_{XX}$....... | 1·204 | 1·190 | 1·167 | 1·134 | 1·193 |
| $\Delta_{XX}$....... | —0·007 | —0·008 | —0·003 | +0·002 | —0·007 |

Die Abweichungen sind etwas größer, als nach der Genauigkeit der zu Grunde liegenden Formeln für reine NaHO- und $Na_2CO_3$-Lösungen zu erwarten war; immerhin wird aber die zweite Dezimale richtig wiedergegeben, obwohl die Versuchstemperatur mit Rücksicht auf die Grundlagen der Formel recht ungünstig war. Im übrigen muß es dahingestellt bleiben, welcher Anteil der Abweichungen auf die Versuchsfehler und welcher auf die willkürliche Annahme, betreffend die Abhängigkeit der Koeffizienten von $N'N''$ beziehungsweise $P'P''$ von der Temperatur, kommt.

Die Formeln XIX und XX schließen die Formeln für reine NaHO- und $Na_2CO_3$-Lösungen für beliebige Temperaturen sowie die Formeln für gemischte Lösungen bei 60° und 80° in sich; für diese Fälle haben sie daher dieselbe Genauigkeit wie die früher gegebenen Formeln. Im übrigen wird man, insbesondere bei niederen Temperaturen, die dritte Dezimale als ganz unsicher betrachten müssen. Ausgeschlossen ist ihre Anwendung auf ganz konzentrierte Lösungen von achtfach normalen aufwärts.

---

## Zusammenfassung.

1. Es werden Dichtebestimmungen an $Na_2CO_3$- und NaHO-Lösungen bei 60° und 80° sowie an gemischten Lösungen mitgeteilt.

2. Die Dichten der reinen $Na_2CO_3$- und NaHO-Lösungen lassen sich bis zur Normalität 8 zwischen 0 bis 100°, beziehungsweise 15 bis 80° durch Formeln von der Form

$$d_t = d^t_w + (a + bt + ct^2)X + (a' + b't + c't^2)X^2$$

darstellen, wo $d_w^t$ die Dichte des reinen Wassers bei derselben Temperatur, $X$ eine Gehaltsangabe (Normalität bei derselben Temperatur oder Prozentgehalt), $a, b, c, a', b', c'$ Konstanten bedeuten. Der Fehler bleibt meist unter 0·002.

3. Die Dichten der Lösungen von $Na_2CO_3$ und NaHO lassen sich annähernd nach der Mischungsregel berechnen. Durch Anbringung einer kleinen Korrektur werden Formeln erhalten, welche alle Beobachtungen an reinen und gemischten NaHO- und $Na_2CO_3$-Lösungen bis zur Normalität 8 zwischen 10° und 80° mit einem Fehler von einigen Einheiten der dritten Dezimale darstellen.

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Klasse erscheinen vom Jahre 1888 (Band XCVII) an in folgenden **vier** gesonderten **Abteilungen**, welche auch einzeln bezogen werden können:

Abteilung I. Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Kristallographie, Botanik, Physiologie der Pflanzen, Zoologie, Paläontologie, Geologie, Physischen Geographie und Reisen.

Abteilung II a. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Astronomie, Physik, Meteorologie und Mechanik.

Abteilung II b. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

Abteilung III. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Tiere, sowie aus jenem der theoretischen Medizin.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichnisse ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung Karl Gerold's Sohn (Wien, I., Barbaragasse 2) zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden auch in besonderen Heften unter dem Titel: »Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften« herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 10 K oder 10 Mark.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Originalauszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird, wie bisher, acht Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 3 K oder 3 Mark.

# SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

# AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

## MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE.

CXIV. BAND. IV. UND V. HEFT.

JAHRGANG 1905. — APRIL UND MAI.

ABTEILUNG II b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

(MIT 3 TEXTFIGUREN.)



WIEN, 1905.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN KOMMISSION BEI KARL GEROLD'S SOHN,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

# INHALT

des 4. und 5. Heftes, April und Mai 1905 des CXIV. Bandes, Abteilung IIb der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Klasse.


Seite

**Wiechowski S.**, Kondensation von Naphtalaldehydsäure mit Methyl-*m*-tolylketon, Pinakolin und Acenaphtenon . . . . . . . . . . . 319

**Hemmelmayr F., v.**, Über die Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Harnstoff und Thioharnstoff . . . . . . . . . . . . . . . . . . 335

**Kremann R.**, Über katalytische Esterumsetzung. I. Ein Beitrag zur Theorie der Verseifung. (Mit 3 Textfiguren) . . . . . . . . . . . . . . 353

**Duregger W.**, Ein Oxydationsprodukt der Homooxysalicylsäure . . . 395

**Plangger A.**, Neue Indolinbasen . . . . . . . . . . . . . . . . . 405

**Juch V.**, Verhalten der Oxysalicylsäure zu Oxydationsmitteln . . . . . 411

**Gelmo P.** und **Suida W.**, Studien über die Vorgänge beim Färben animalischer Textilfasern . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 427

**Klüger A.**, Über den Äthoxylacetaldehyd und ein Kondensationsprodukt desselben mit Formaldehyd . . . . . . . . . . . . . . . . . 451

**Konschegg A.**, Über eine neue Methylenindolinbase . . . . . . . . . 463

**Kohn M.**, Über Derivate des Diacetonalkamins. (IV. Mitteilung) . . . . 471

— Beitrag zur Kenntnis des Oxy-β-Isohexylamins . . . . . . . . . 483

**Simon M.**, Über Selencyanpropionsäure . . . . . . . . . . . . . . 491

**Lang H.**, Zur Kenntnis der *o*-Benzoylbenzoesäure . . . . . . . . . . 503

**Weisl S.**, Studien über *p*-Oxydesoxybenzoin . . . . . . . . . . . . 509

**Ehrenfreund B.**, Über die Kondensation von Isopropylacetaldehyd mit Acetaldehyd . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 535


Preis des ganzen Heftes: 4 K — h = 4 Mk. — Pfg.

# SITZUNGSBERICHTE

DER

# KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

---

## MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE.

---

CXIV. BAND. IV. HEFT.

---

ABTEILUNG II b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

# Kondensation von Naphtalaldehydsäure mit Methyl-*m*-tolylketon, Pinakolin und Acenaphtenon

von

stud. phil. **Siegfried Wiechowski.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. April 1905.)

Vor einigen Jahren hat Zink[1] die Naphtalaldehydsäure mit Aceton und Acetophenon unter dem Einflusse von Alkalien zur Kondensation gebracht. Das durch Säuren aus der alkalischen Lösung in Freiheit gesetzte Kondensationsprodukt, welches sich anfangs ölig abscheidet, erleidet in kurzer Zeit eine Umlagerung, wobei es als kristallinische Masse erstarrt, wie dies bisher in allen analogen Fällen beobachtet worden ist. In dieser Form ist das betreffende Kondensationsprodukt als Derivat der laktonartigen Pseudoform der Naphtalaldehydsäure aufzufassen, denn Goldschmiedt[2] und seine Schüler haben klargelegt, daß sich die primären Kondensationsprodukte der Aldehydosäuren mit Ketonen, sobald sie aus alkalischer Lösung durch Säuren zur Ausscheidung gebracht werden, alsbald in die laktonartige Pseudoform umlagern. Bei der Einwirkung von Ammoniak auf diese Kondensationsprodukte erhielt Zink weiß gefärbte Ammoniakderivate, welche mit Hydroxylamin Oxime geben; auf Grund des Verhaltens dieser Verbindungen konnte ihnen eine imidinartige Struktur zugeschrieben werden.

---

[1] Monatshefte für Chemie, XXII, 813 (1901).

[2] Monatshefte für Chemie, XII, 49 (1891); XIII, 663 (1892); XIX, 427 (1898); XX, 698 (1899); XXII, 813 (1901); XXII, 986 (1901).

Das Phenacylnaphtalimidin Zink's

$$\text{C}_{10}\text{H}_6\begin{cases}\text{CH} - \text{CH}_2.\text{CO}.\text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad\quad \rangle \text{NH} \\ \text{CO} \end{cases}$$

lagert sich beim Erhitzen in alkoholischer Lösung mit Säuren oder Alkalien in ein zitronengelb gefärbtes isomeres Produkt um. Bei dem Acetonylnaphtalimidin trat bei der gleichen Behandlung wohl intensive Gelbfärbung der Lösung auf, doch konnte das dem Phenacylderivat analoge gelbe Produkt nicht isoliert werden.

Das am Stickstoff methylierte Phenacylnaphtalimidin bleibt im Gegensatze zu dem Phenacylnaphtalimidin selbst bei der Einwirkung von alkoholischer Salzsäure und Lauge unverändert. Zink folgert daraus, daß das Stickstoffatom des weißen Körpers ein sekundär gebundenes ist und daß der mit demselben isomere gelbe Körper tertiären Stickstoff enthalten dürfte. Immerhin war die Konstitution der gelben Verbindung noch nicht genügend sichergestellt, weshalb A. Luksch[1] außer den bisher im hiesigen Laboratorium dargestellten Kondensationsprodukten von Opiansäure und Phtalaldehydsäure mit Ketonen eine Reihe neuer solcher Verbindungen bereitete und mit Ammoniak reagieren ließ. Er kam zu dem Resultat, daß von den zahlreichen untersuchten Substanzen nur das Mekoninmethylisopropylketon überhaupt ein Ammoniakderivat liefert; der entstehende Körper ist jedoch nicht, analog den von Zink dargestellten Verbindungen, ein Imidin, sondern er enthält ein Molekül Wasser mehr, weshalb ihm die Formel eines Oxysäureamids zukommt. Da sich hiernach die Derivate der Opiansäure und Phtalaldehydsäure für die Lösung der Aufgabe nicht geeignet erwiesen haben, beauftragte mich Herr Prof. Goldschmiedt, wieder zur Naphtalaldehydsäure zurückzukehren und dieselbe noch mit einigen Ketonen in Kondensation zu bringen, in der Hoffnung, daß die erhaltenen Kondensationsprodukte mit Ammoniak besser in Reaktion zu

[1] Monatshefte für Chemie, XXV, 1051 (1904).

bringen sein würden und auf diese Weise ein eingehenderes Studium dieser Verbindungen möglich sein werde. Ich habe die Kondensationsprodukte des Methyl-*m*-tolylketons, Pinakolins und Acenaphtenons dargestellt. Leider sind aber auch hier die Verhältnisse in Rücksicht auf Ausbeute und glatten Verlauf der Reaktion nicht günstig, so daß es nicht möglich gewesen ist, die Frage nach der Konstitution der gelben stickstoffhaltigen Körper der Erkenntnis näher zu bringen. Ich muß mich daher darauf beschränken, die neu dargestellten Verbindungen zu beschreiben.

### Kondensation mit Methyl-*m*-tolylketon.

14 *g* Naphtalaldehydsäure wurden in 1000 *cm*$^3$ Wasser unter Zusatz von 28 *cm*$^3$ einer 12prozentigen Natronlauge gelöst, 11·2 *g* Methyltolylketon hinzugefügt und bei 38° C. durch 48 bis 72 Stunden unter zeitweisem Schütteln stehen gelassen. Die behufs Entfernung des an der Reaktion unbeteiligt gebliebenen Ketons mit Äther ausgeschüttelte Flüssigkeit wurde mit konzentrierter Salzsäure angesäuert; es entstand zunächst, wie bei den analogen Kondensationen immer beobachtet werden konnte, eine milchige Trübung, aus der sich bald größere, gelb gefärbte Öltropfen abschieden. In dieser Form liegt, als primäres Kondensationsprodukt, erfahrungsgemäß eine ungesättigte freie Säure vor, welche aber in kurzer Zeit, im vorliegenden Falle in wenigen Minuten, sich in die farblose kristallisierte Pseudosäure umlagert, was durch häufiges Umrühren beschleunigt werden kann:

$C_{10}H_6$ (—CH=CH.CO.$C_6H_4$.($CH_3$)) (—COOH) → $C_{10}H_6$ (—CH—$CH_2$.CO.$C_6H_4$.($CH_3$), >O) (—CO)

Der Niederschlag besteht, wie sich deutlich erkennen läßt, aus zwei Substanzen: dem Kondensationsprodukt und unangegriffener Naphtalaldehydsäure, welch letztere durch Behandlung mit Sodalösung leicht entfernt werden kann.

Aus der Sodalösung kann die Aldehydsäure durch Ansäuern, aus dem Ätherauszuge das Keton durch Destillation des Äthers zurückgewonnen werden. Da ich von 14 *g* Naphtalaldehydsäure 9 *g* zurückerhielt, gingen 5 *g* in Reaktion. Diese 5 *g* Säure gaben mit der entsprechenden Menge Methylmetatolylketon 7 *g* Kondensationsprodukt, also 88·6 % der theoretischen Ausbeute.

Das des öfteren aus Alkohol umkristallisierte Kondensationsprodukt schmilzt bei 118 bis 120°. Es ist leicht löslich in heißem Alkohol, heißem Eisessig, Benzol und Chloroform; in Äther löst es sich sehr schwer. Von Kalilauge wird es nur allmählich zu weingelber Lösung aufgenommen. Beim Kochen dieser Lösung zersetzt sich das Kondensationsprodukt unter Auftreten des Geruches nach Methyl-*m*-tolylketon. Ein ähnliches Verhalten zeigt eine Lösung des Kondensationsproduktes in Natriumcarbonat.

0·1590 *g* Substanz gaben 0·4645 *g* $CO_2$ und 0·0756 *g* $H_2O$.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{21}H_{16}O_3$ |
|---|---|---|
| C ......... | 79·67 | 79·75 |
| H ......... | 5·28 | 5·06 |

Oxim. 2·8 *g* fein zerriebenes Kondensationsprodukt wurden in 300 $cm^3$ Alkohol (96 %) mit einer Lösung von 2 *g* Hydroxylaminchlorhydrat in möglichst wenig Wasser gemischt und unter Schütteln durch eine Woche hindurch stehen gelassen. Es blieb anfangs eine erhebliche Menge des Kondensationsproduktes im Alkohol ungelöst; im Laufe der Zeit aber ging immer mehr und mehr in Lösung, so daß ich daran das Fortschreiten der Reaktion beobachten konnte. Schließlich war alles in Lösung gegangen. Nach einiger Zeit scheidet sich ein schwerer, kristallinischer, weißer Niederschlag ab, welcher den Schmelzpunkt 163° zeigt. Durch Abdestillieren des Alkohols im Vakuum gewann ich neue Mengen des Körpers, dessen Schmelzpunkt auch nach mehrmaligem Umkristallisieren konstant bei 163° bleibt. Beim allmählichen Erkalten einer heißgesättigten alkoholischen Lösung

scheiden sich schöne, farblose, anscheinend monokline Kristalle ab. Aus der Mutterlauge konnten noch kleine Mengen derselben Substanz gewonnen werden.

I. 0·2497 *g* Substanz gaben 0·6958 *g* $CO_2$ und 0·1198 *g* $H_2O$.

II. 0·1788 *g* Substanz lieferten 7 $cm^3$ Stickstoff bei 19° und 752 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

| | Gefunden I. | Gefunden II. | Berechnet für $C_{21}H_{17}O_3N$ |
|---|---|---|---|
| C ..... | 75·99 | — | 76·13 |
| H ..... | 5·33 | — | 5·14 |
| N ..... | — | 4·44 | 4·23 |

Die Verbindung wird von heißem Alkohol und heißem Chloroform leicht aufgenommen. In Äther und Wasser ist sie unlöslich, desgleichen in Natriumcarbonat. In Kalilauge geht der Körper in der Kälte sehr schwer in Lösung, während er beim Erwärmen Zersetzung erleidet, wobei der Geruch des Methyl-*m*-tolylketons auftritt. Gegen Lakmus verhält er sich in alkoholischer Lösung neutral. Da dieser Körper in saurer Lösung dargestellt wurde und sich auch in Alkalien nicht löst, hat das Kondensationsprodukt in seiner Pseudoform reagiert und man muß der Verbindung die laktonartige Strukturformel zuweisen:

$$C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}-CH-\\-CO-\end{matrix}\right\rangle O \qquad CH-CH_2.C(=NOH).C_6H_4(CH_3)$$

Damit steht auch im Einklange, daß beim Kochen mit Salzsäure Hydroxylamin abgespalten wird, welches man mit Fehlingscher Lösung nachweisen kann.

Hamburger[1] erhielt, als er das Phtaliddimethylketon mit Hydroxylamin in alkalischer Lösung behandelte, einen kristallisierten, schwach gelb gefärbten, stickstoffhaltigen Körper.

[1] Monatshefte für Chemie, XIX, 427 (1898).

Beim Kochen der wässerigen Lösung dieser Verbindung geht dieselbe in eine mit der gelben isomere weiße Verbindung über. Fulda[1] stellte später auf Grund des Ergebnisses von Titrierversuchen fest, daß diese beiden Verbindungen zueinander in demselben Verhältnisse stehen wie die freie Säure zur Pseudosäure. Die gelbe Verbindung ist glatt titrierbar, reagiert in wässeriger Lösung sauer und könnte wohl als Isoxazolinderivat betrachtet werden, die, mit der gelben isomere, weiße Substanz zeigt zeitliche Neutralisationsphänomene und ist als Oxim der Pseudoform des Kondensationsproduktes aufzufassen.

Es wurde nun versucht, durch Anwendung einer alkalischen Lösung das Oxim mit freier Carboxylgruppe, beziehungsweise das daraus eventuell entstehende Isoxazolinderivat des primären Kondensationsproduktes darzustellen. Zu einer alkoholischen Lösung von 5 *g* Kondensationsprodukt fügte ich 1 *g* in wenig Wasser aufgenommenes Hydroxylamin und 25 $cm^3$ 8% Natronlauge. Das freie alkoholische Hydroxylamin wurde nach der Vorschrift von Volhard[2] bereitet. Nach dreitägigem Stehen in der Kälte hatte die Flüssigkeit eine rubinrote Färbung angenommen und gelbe Kristalle ausgeschieden. Ich trennte diese von der Flüssigkeit. Das rubinrote Filtrat säuerte ich mit Salzsäure an. Die rote Farbe verschwand und die Flüssigkeit färbte sich gelb. Nun verdünnte ich stark mit Wasser und es trat eine milchige Trübung auf, welche sich nach längerem Rühren mit dem Glasstabe zu einer plastischen, verschmierten Masse zusammenballte. Diese Masse ist äußerst leicht in kaltem Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton, Methylalkohol, Pyridin und Eisessig löslich. Nur aus letzterem aber scheidet sich ein kristallinischer Niederschlag aus, aus allen andern Lösungsmitteln erhielt ich nur Schmieren. Diese aus Eisessig erhaltenen Kristalle schmelzen unter Zersetzung bei 235°. Bei verschiedenen Konzentrationen, bei gewöhnlicher Temperatur und auch unter Kühlung angestellte Versuche, diese Verbindung in größerer Menge darzustellen, führten zu keinem Resultat. Die vorhandene geringe Substanzmenge reichte nur zur Schmelz-

---

[1] Monatshefte für Chemie, XX, 698 (1899).

[2] Ann., 253, 206 (1889).

punktsbestimmung und zum qualitativen Nachweise von Stickstoff aus. Die gelben Kristalle, welche sich anfangs ausgeschieden hatten, dürften das Natriumsalz des erwarteten Oxims oder wahrscheinlicher jenes des Oxaminooximanhydrides des Naphtalidmethyltolylketons sein, da Zink bei durchaus gleicher Behandlung des niederen Homologen meiner Verbindung die Bildung eines Körpers von solcher Struktur nachgewiesen hat. Wegen der geringen Menge der zur Verfügung stehenden Substanz konnte nur eine Natriumbestimmung ausgeführt werden, die aber die Entscheidung zwischen den beiden möglichen Fällen nicht gestattet.

Phenylhydrazon. 3 *g* Kondensationsprodukt wurden in heißem Alkohol gelöst, 1·5 *g* Phenylhydrazin hinzugefügt, mit Eisessig angesäuert und etwa 1 Stunde lang erwärmt. Beim Erkalten erfolgte Ausscheidung beträchtlicher Mengen hellgelber kleiner Kriställchen, welche nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Eisessig bei 152 bis 155° schmolzen. Zu demselben Körper gelangt man auch, wenn man die Komponenten ohne Lösungsmittel miteinander am Wasserbad erwärmt. Das Hydrazon ist in kaltem Alkohol und Äther beinahe unlöslich, in heißem Alkohol, mit gelber Farbe, schwer löslich. Chloroform nimmt bereits in der Kälte viel mit gelber Farbe auf. Heißer Eisessig ist auch ein gutes Lösungsmittel.

0·2166 *g* Substanz lieferten 14·2 $cm^3$ Stickstoff bei 19° und 728 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{27}H_{22}O_2N_2$ |
|---|---|---|
| N ......... | 7·23 | 6·9 |

Die Reaktion erfolgt daher nach der Gleichung:

$$C_{21}H_{16}O_3 + C_6H_8N_2 = C_{27}H_{22}O_2N_2 + H_2O.$$

In Natriumcarbonat ist die Verbindung unlöslich, desgleichen in wässerigem Alkali. Konzentrierte Salzsäure spaltet Phenylhydrazin ab, was durch die Reduktion Fehling'scher

Lösung konstatiert wurde. Die Abspaltung gelingt auch beim Kochen mit alkoholischer Salzsäure. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper mit roter Farbe. Kaliumbichromat ruft in dieser Lösung eine dunklere Färbung hervor.

Zink erhielt bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Naphtalidmethylphenylketon ein Hydrazon, welches dieselben Eigenschaften aufweist; man kann daher beiden eine gleiche Struktur zuteilen, und zwar die eines normalen Hydrazons, obwohl sich auch einige Verschiedenheiten im Verhalten ergeben haben. Das Naphtalidmethylphenylhydrazon Zink's geht beim Kochen mit alkoholischem Alkali in Lösung; wird die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und der Alkohol abgedunstet, so bleibt die Substanz gelöst. Hierin unterscheidet sich mein Körper, indem er sich zwar in alkoholischem Kali löst, beim Abdunsten des Alkohols jedoch wieder herausfällt. Auch darin unterscheidet sich meine Verbindung von dem analogen Körper Zink's, daß letzterer durch Kochen einer alkoholischen Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat leicht in das Oxim übergeführt wird, was in meinem Falle nicht gelingt.

Bekanntlich haben Hemmelmayer[1] und Hamburger[2] durch Einwirkung von überschüssigem Phenylhydrazin auf Mekoninmethylphenylketon respektive Phtalidmethylphenylketon Dihydrazone erhalten. Eine solche Dihydrazonbildung konnte weder Zink beim Naphtalidmethylphenylketon noch ich beim Naphtalidmethyltolylketon beobachten. Hierin zeigt sich ein Unterschied bei den Derivaten der Phtalaldehydsäure und denen der Naphtalaldehydsäure. Auch die Bildung eines isomeren Pyrazolinderivates aus dem Hydrazon, welche Hamburger beim Phtalidmethylphenylketon erzielte, konnte bei den Kondensationsprodukten der Naphtalaldehydsäure nicht beobachtet werden.

## Einwirkung von Ammoniak auf Naphtalidmethyltolylketon.

8 *g* Kondensationsprodukt wurden fein zerrieben und in 200 $cm^3$ konzentrierter Ammoniaklösung suspendiert. Nachdem ich noch $^1/_2$ bis 1 Stunde lang unter Kühlung trockenes Ammoniak

[1] Monatshefte für Chemie, XIII, 663 (1892); XIV, 390 (1893).

[2] Monatshefte für Chemie, XIX, 427 (1898).

eingeleitet hatte, ließ ich diese Suspension durch 6 bis 8 Tage auf der Maschine durchschütteln. Der Niederschlag erscheint äußerlich verändert, indem an Stelle des Pulvers Nadeln getreten sind, die Flüssigkeit ist gelblich gefärbt, da ein geringer Teil der Säure als Ammoniaksalz in Lösung geht. Es wird abfiltriert und sorgfältig gewaschen. Um das Ammoniakderivat von dem unverändert gebliebenen Teil des Kondensationsproduktes zu trennen, schüttelte ich eine Zeit lang mit kaltem Alkohol. Das Ammoniakderivat, das in kaltem Alkohol bedeutend leichter löslich ist als das Naphtalidmethyltolylketon, gewann ich beim Verdunsten des Alkohols bei Zimmertemperatur in sehr feinen weißen Nadeln. Diese schmolzen nach mehrmaligem Umkristallisieren bei 152 bis 154°. Die Ausbeute ist viel schlechter als bei dem analogen Ammoniakderivat Zink's, wie ich mich zu überzeugen Gelegenheit hatte. In Kalilauge ist die Verbindung unlöslich; beim Kochen aber tritt Zersetzung ein, indem der Geruch des Methyltolylketons auftritt; Ammoniakentwicklung findet hiebei nicht statt. Konzentrierte Schwefelsäure löst die Substanz mit gelber Farbe.

I. 0·1429 *g* Substanz gaben 0·4179 *g* $CO_2$ und 0·073 *g* $H_2O$

II. 0·1379 *g* Substanz lieferten 5·6 *cm*³ N bei 18° C. und 740 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

| | Gefunden I. | Gefunden II. | Berechnet für $C_{21}H_{17}O_2N$ |
|---|---|---|---|
| C ..... | 79·77 | — | 80·00 |
| H ..... | 5·75 | — | 5·4 |
| N ..... | — | 4·56 | 4·44 |

Der Substanz kommt in Analogie mit dem Körper Zink's die Struktur

$$C_{10}H_6\begin{cases}—CH—CH_2.CO.C_6H_4(CH_3)\\ \quad\quad\quad\; >NH \\ —CO\end{cases}$$

zu.

Zink führt nun das analoge weiße Ammoniakderivat des Naphtalidmethylphenylketons durch Erwärmen mit Salzsäure oder Lauge in alkoholischer Lösung, in eine gelbe, mit dem weißen Körper isomere Verbindung über. Bei der Ammoniakverbindung des Naphtalidmethyltolylketons wird durch Salzsäure eine Umwandlung nur in sehr geringem Maße hervorgerufen, während eine solche beim kurzen Erwärmen mit Kalilauge schnell, aber unter partieller Zersetzung eintritt. Die Ausbeute ist sehr gering und die Reindarstellung deshalb sehr erschwert. Die Umwandlung der weißen Ammoniakverbindung in die isomere gelbe findet, wie ich beobachtet habe, bereits, wenn auch in geringem Maß, bei Einwirkung des Sonnenlichtes statt. Benetzung mit konzentrierter Schwefelsäure ruft die gleiche schöne karminrote Färbung hervor, welche Zink bei seinem analogen Produkt beobachtet hatte.

Das gelbe isomere Derivat des *m*-Methylphenacylnaphtalimidins schmilzt bei 234° unter teilweiser Zersetzung. In Kalilauge ist die Verbindung unlöslich; durch Kochen mit diesem Reagens wird sie jedoch zersetzt, wie auch durch Kochen mit Salzsäure. Dieselbe läßt sich nach keiner Verseifungsmethode, auch nicht nach Bouveault, mit salpetriger Säure verseifen. Versuche, die Verbindung zu oxydieren und auch zu reduzieren nach verschiedenen Methoden und bei variierten Versuchsbedingungen führten zu keinem greifbaren Reaktionsprodukt. Da das Studium dieses Umlagerungsproduktes des Imidins wegen der geringen Ausbeute und wegen der Schwierigkeit der Reindarstellung nicht fortgesetzt werden konnte, stellte ich noch einige andere Kondensationsprodukte der Naphtalaldehydsäure dar, in der Hoffnung, bei einem oder dem andern der zu erwartenden Ammoniakderivate größere Ausbeuten zu erzielen.

### Kondensation von Naphtalaldehydsäure mit Pinakolin.

10 *g* Naphtalaldehydsäure wurden unter Zusatz von 50 $cm^3$ 12%iger Natronlauge in 500 $cm^3$ Wasser gelöst, mit 5 *g* Pinakolin versetzt und bei 45 bis 50° drei Tage unter zeitweisem Schütteln sich selbst überlassen. Hierauf versetzte ich die klare gelbrote Flüssigkeit mit einem geringen Überschusse der berechneten Menge Salzsäure. Es trat eine gelblichweiße milchige Trübung

auf; an der Oberfläche schwamm ein gelbliches Öl, welches durch Rühren zum Erstarren gebracht wurde. Schließlich bestand der Niederschlag aus einem schweren, ein wenig verschmierten kristallinischen Körper und aus weißen Flocken der nicht in Reaktion gegangenen Aldehydsäure. Diesen ganzen Niederschlag digerierte ich durch längere Zeit mit 10% Sodalösung, wobei die Naphtalaldehydsäure in Lösung ging. Der Rückstand wurde in Alkohol bei Siedehitze in Lösung gebracht. Beim Erkalten schieden sich sehr schöne schwere Kristalle aus, welche, nach mehrmaligem Umkristallisieren, konstant bei 113 bis 114° schmolzen. In Wasser und Äther ist das Kondensationsprodukt unlöslich, leicht löslich in heißem Alkohol, Chloroform nimmt bereits in der Kälte viel von dem Körper auf. In Alkalien ist er unlöslich, beim Kochen mit denselben tritt vollständige Zersetzung ein. Die Ausbeute beträgt 29% der theoretischen; die nicht in Reaktion gegangene Aldehydsäure gewinnt man zurück.

0·2234 *g* Substanz gaben 0·626 *g* $CO_2$ und 0·1339 *g* $H_2O$.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{18}H_{18}O_3$ |
|---|---|---|
| C ......... | 76·42 | 76·59 |
| H ......... | 6·65 | 6·38 |

Die Reaktion hat demnach den üblichen Verlauf genommen und die Strukturformel dieses Körpers ist:

$$C_{10}H_6\begin{cases}-CH-CH_2.CO.C(CH_3)_3 \\ \quad > O \\ -CO\end{cases}$$

Oxim. 2 *g* des Kondensationsproduktes wurden in 50 $cm^3$ Alkohol gelöst, mit einer Lösung von 0·8 *g* Hydroxylaminchlorhydrat in möglichst wenig Wasser versetzt und 6 Tage hindurch stehen gelassen. Beim Einengen im Vakuum schieden sich Kristalle aus, welche den Schmelzpunkt 113 bis 114°

zeigten, sich also als unverändertes Kondensationsprodukt erwiesen. Da ich auf diesem Wege, bei gewöhnlicher Temperatur, zu keiner Oximbildung gelangen konnte, versetzte ich mit mehr Alkohol, fügte noch 0·8 *g* Hydroxylaminchlorhydrat zu und erwärmte 1 bis 2 Stunden am Wasserbad unter Rückfluß. Die beim Erkalten ausgeschiedenen Kristalle hatten den Schmelzpunkt 183 bis 185°. Nach mehrmaligem Umkristallisieren stieg er auf 187 bis 189° und blieb dann konstant. In Alkalien ist das Oxim unlöslich. In Wasser löst es sich nicht, dagegen leicht in Alkohol und Chloroform.

0·1593 *g* Substanz gaben 7·2 *cm*³ Stickstoff bei 21° C. und 747 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{18}H_{19}O_3N$ |
|---|---|---|
| N ......... | 5·05 | 4·71 |

Die Darstellung dieses Oxims in saurer Lösung sowie der Umstand, daß dasselbe sich in Alkalien nicht löst, gestatten den Schluß, daß hier das Oxim der Pseudosäure vorliegt. Dementsprechend spaltet kochende Salzsäure Hydroxylamin ab, was durch die Reduktion Fehling'scher Lösung nachweisbar ist. Man kann dieser Verbindung deshalb die dem Naphtalidmethyltolylketoxim analoge laktonartige Struktur:

```
—CH—CH2.C.C.(CH3)3
    >O  ||
—CO     NOH
```

zuschreiben.

**Einwirkung von Ammoniak auf Naphtalidpinakolin.**

Das fein gepulverte Kondensationsprodukt wurde in konzentrierter wässeriger Ammoniaklösung suspendiert. Nachdem ich noch unter Kühlung trockenes Ammoniak bis zur Sättigung eingeleitet hatte, ließ ich diese Suspension 3 Tage hindurch von der Maschine schütteln. Ein sehr geringer Teil ging mit

schwach gelber Farbe in Lösung. In dem abfiltrierten Niederschlage ließ sich Stickstoff nicht nachweisen; er bestand aus unveränderter Substanz. Ich löste nun das Naphtalidpinakolin in Alkohol, leitete unter Kühlung Ammoniak bis zur Sättigung ein und ließ 4 Tage stehen. Hierauf verdunstete ich den Alkohol im Exsikkator. Ich erhielt aber nur eine gelbe, verschmierte Masse, aus welcher durch Kristallisation die unveränderte Substanz wiedergewonnen wurde.

### Kondensation von Naphtalaldehydsäure mit Acenaphtenon.

2 *g* Naphtalaldehydsäure wurden unter Zusatz von 8 $cm^3$ Natronlauge (10%ig) in 50 $cm^3$ Wasser gelöst. Hiezu fügte ich eine Lösung von 1·5 *g* Acenaphtenon in 100 $cm^3$ Alkohol und ließ eine Woche lang stehen. Hierauf wurde die von einer geringen Menge eines gelben Rückstandes abfiltrierte braune Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert. Es schied sich ein gelbbraunes Öl ab, welches über Nacht erstarrte. Diese erstarrte Masse wurde fein zerrieben, mit 10%iger Sodalösung übergossen und stehen gelassen. Ein geringer Teil, die nicht in Reaktion gegangene Aldehydsäure, ging in Lösung. Der gelblichweiße Rückstand war unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol; in Xylol ist er löslich. Aus Eisessig, in welchem die Substanz schwer löslich ist, erhielt ich schöne, klare Kristalle, welche nach mehrmaligem Umkristallisieren bei 226 bis 227° schmolzen.

0·1299 *g* Substanz gaben 0·3904 *g* $CO_2$ und 0·0501 *g* $H_2O$.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{24}H_{14}O_3$ |
|---|---|---|
| C ......... | 81·97 | 82·28 |
| H ......... | 4·29 | 4·00 |

Die Strukturformel dieses Körpers ist:

—CH——HC—
O
—CO OC—

**Einwirkung von Ammoniak.**

2 *g* des fein zerriebenen Kondensationsproduktes wurden in 100 *cm*³ konzentrierter wässeriger Ammoniaklösung eingetragen, trockenes Ammoniak bis zur Sättigung eingeleitet und 3 Tage mit der Maschine geschüttelt. Die Substanz blieb jedoch vollkommen unverändert und zeigte denselben Schmelzpunkt wie vor der Behandlung mit Ammoniak.

---

Von den Kondensationsprodukten der Naphtalaldehydsäure mit Methylmetatolylketon, Pinakolin und Acenaphtenon konnte somit nur das Naphtalidmethyltolylketon mit Ammoniak in Reaktion gebracht werden. Da aber auch bei diesem Kondensationsprodukt die Verhältnisse in Bezug auf Ausbeute und Reindarstellung sehr ungünstige sind, kehrte ich, um über die Struktur der diesem Ammoniakderivat isomeren gelben Verbindung Aufschluß zu gewinnen, zu der Ammoniakverbindung des Naphtalidmethylphenylketons, welche Zink dargestellt hatte, zurück.

Das nach Zink's Vorschrift bereitete Kondensationsprodukt wurde in das Imidin übergeführt und dessen Umlagerung mit alkoholischer Salzsäure bewirkt. Da Zink keine näheren Versuchsbedingungen angibt, bemühte ich mich, die günstigsten Verhältnisse ausfindig zu machen. Die beste (20%) Ausbeute erhält man, wenn eine Lösung von 1 *g* Phenacylnaphtalimidin in 20 *cm*³ Alkohol am Wasserbade mit 4 *cm*³ konzentrierter Salzsäure versetzt wird. Nach 15 bis 25 Minuten beginnen sich bereits schöne gelbe Nadeln auszuscheiden, während die Flüssigkeit eine dunkelgrüne Färbung annimmt. Die nach dem Erkalten abfiltrierten Nadeln schmelzen, wie Zink angibt, bei 212°. Mit diesem Körper unternahm ich nun folgende Versuche: Eine Reduktion mit Zink und Salzsäure, doch mit demselben negativen Resultat wie beim analogen Derivat des Naphtalidmethyltolylketons; der Körper blieb unverändert. Hierauf versuchte ich durch Bromaddition das eventuelle Vorhandensein einer Doppelbindung in dieser Verbindung nachzuweisen. Ich löste eine gewogene Menge der Verbindung

in Kohlenstofftetrachlorid und ließ aus einer Bürette eine äquivalente Menge Brom (in Kohlenstofftetrachlorid gelöst) zufließen; es fand weder Addition noch Substitution statt. Ferner untersuchte ich, ob Phosphorpentachlorid oder Phosphoroxychlorid auf diesen Körper einwirkt. Eine Lösung des Körpers in Kohlenstofftetrachlorid von bekanntem Gehalte wurde mit der äquivalenten Menge Phosphorpentachlorid in Kohlenstofftetrachlorid versetzt, es fand zwar beim Erwärmen Salzsäureentwicklung statt, doch konnte ein brauchbares Reaktionsprodukt nicht isoliert werden.

Phosphoroxychlorid wirkt bei mäßigem Erwärmen auf die Substanz nicht ein, bei höherer Temperatur findet weitgehende Zersetzung statt.

Es ist mir daher die definitive Klärung der Frage nach der Struktur dieser interessanten gelben Ammoniakverbindung bisher leider nicht gelungen. Wegen der Kostspieligkeit des Materiales konnte ich aber das Studium dieses Körpers nicht fortsetzen.

---

Ich schließe, indem ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. G. Goldschmiedt, für die liebenswürdige Hilfe, die er mir bei der Vollendung dieser Arbeit in Rat und Tat angedeihen ließ, den herzlichsten Dank ausspreche.

---

# Über die Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Harnstoff und Thioharnstoff

von

**Franz v. Hemmelmayr.**

Aus dem chemischen Laboratorium der Landes-Oberrealschule in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. April 1905.)

Vor mehr als 15 Jahren wurde im Laboratorium des Herrn Prof. Dr. Maly in Prag die Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Harnstoff zu dem Zwecke studiert, um auf diese Weise eventuell Thioharnstoff darzustellen. Dies gelang nicht, dagegen erhielt Herr Erhardt bei dieser Gelegenheit einen schön kristallisierenden schwefel- und phosphorhältigen Körper, der später von Herrn Karl v. Kutschig genauer untersucht wurde.[1] Kutschig beschreibt die Darstellung der Verbindung, teilt die Messung ihrer Kristallformen, einige Analysen, die Einwirkung von Bleioxyd und von Salzsäure sowie einige Versuche mit, die die Stellung der Stickstoff- und Schwefelatome aufklären sollen; auch wird die Darstellung und Analyse eines Silbersalzes besprochen. Auf Grund seiner Versuche stellt Kutschig die empirische Formel $C_2H_8N_3PS_2O_2$ und die allerdings mit Vorbehalt gegebene Strukturformel

```
  /NH2
CO
  \
   >NH
  /
CO
  \S—PH—SNH4
```

auf.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *9*, 406.

Da mir letztere Formel stets sehr unwahrscheinlich erschien, habe ich, durch andere Versuche an jene Verbindung erinnert, das Studium der Reaktion zwischen Harnstoff und Phosphorpentasulfid wieder aufgenommen.

Ich habe dabei zunächst die Beobachtung gemacht, daß der Verlauf der Reaktion sehr von den Versuchsbedingungen abhängt, indem nur unter Einhaltung bestimmter Bedingungen stets das gleiche Produkt entsteht. Trotzdem ich mit denselben relativen Mengen von Harnstoff und Phosphorsulfid wie Kutschig arbeitete, konnte ich aber nie beobachten, daß der neue Körper leichter löslich sei als das gleichzeitig gebildete Ammoniumphosphat, bei mir war es stets umgekehrt; infolgedessen schied sich auch die neue Verbindung beim Eindampfen der Lösung des Reaktionsproduktes stets zuerst aus. Da auch meine Analysen zum Teile sogar erheblich von denen Kutschig's abwichen, könnte es zweifelhaft erscheinen, ob ich denselben Körper wie er in Händen hatte. Die kristallographische Messung stellte aber unzweifelhaft die Identität beider fest.

Auf Grund meiner zahlreichen an Material von verschiedenen Darstellungen angestellten Analysen kam ich zur empirischen Formel $C_2H_7N_4PS_2O_2$ für die Verbindung. Kutschig's Formel enthält ein Stickstoffatom weniger als meine. Da der Körper ein Ammoniumsalz ist, so war Kutschig's Verbindung voraussichtlich durch freie Säure verunreinigt, worauf auch die Löslichkeitsverhältnisse hindeuten. Zur Kristallmessung können ja zufällig Kristalle des reinen Ammoniumsalzes verwendet worden sein.

Da das Reaktionsprodukt saure Eigenschaften besitzt, war die Darstellung von Salzen wünschenswert, einerseits um die Basizität, andrerseits auch um das Molekulargewicht festzustellen. Kutschig wählte hiezu das Silbersalz, bekam aber keine befriedigenden Resultate. Ich konnte zeigen, daß sein primäres Silbersalz für meine Formel gute Übereinstimmung liefert.

Wegen der Lichtempfindlichkeit der Silbersalze habe ich die Darstellung eines Baryumsalzes vorgezogen.

Es ist mir gelungen, ein völlig einheitliches Baryumsalz darzustellen, aus dessen Analyse hervorgeht, daß die Säure

dreibasisch ist und jedenfalls das einfache Molekulargewicht $C_2H_7N_4PS_3O_2$ besitzt; auch ergab sich, daß bei der Bildung des tertiären Salzes ein Molekül Wasser aufgenommen wird.

Ein tertiäres Ammoniumsalz ist zwar erhältlich, es zersetzt sich aber schon beim Liegen an der Luft unter Abgabe von Ammoniak und Bildung des primären Salzes.

Mit Hilfe des Baryumsalzes gelang auch die Darstellung der freien Säure, indem ersteres mit den berechneten Mengen von Schwefelsäure zersetzt wurde. Die freie Säure ist sehr leicht löslich und konnte nur in kristallwasserhältigem Zustand analysiert werden. Durch Überführen der freien Säure in primäres Ammoniumsalz ließ sich die Reinheit, beziehungsweise Einheitlichkeit des ursprünglichen Reaktionsproduktes nachweisen sowie auch zeigen, daß bei der Überführung in Baryumsalz und Zersetzung desselben mit Schwefelsäure eine weitergehende Spaltung nicht stattgefunden hatte.

Schon Kutschig hatte die Spaltung der Verbindung in Schwefelwasserstoff, Biuret und Phosphorsäure durch verdünnte Salzsäure beobachtet, behauptet aber, daß bei Luftabschluß hiebei phosphorige Säure entsteht. Ich habe nun nachgewiesen, daß dies nicht der Fall ist, sondern daß auch unter diesen Umständen lediglich Phosphorsäure gebildet wird.

Die glatte Zersetzung in Schwefelwasserstoff, Biuret und Phosphorsäure durch verdünnte Säuren veranlassen mich, der Verbindung, die überdies ein Ammoniumsalz ist, den Namen thiobiuretphosphorsaures Ammonium und der zu Grunde liegenden Säure den Namen Thiobiuretphosphorsäure beizulegen. Was die Konstitution der Verbindung anbelangt, so muß vor allem berücksichtigt werden, daß der Biuretrest schon fertig gebildet vorliegen, ebenso auch der Phosphor in einer Bindungsform vorhanden sein muß, die den leichten Zerfall in Biuret und Phosphorsäure erklärlich machen.

Dies wäre der Fall, wenn es sich um einen Phosphorsäureester handeln würde, doch spricht dagegen der niedrige Sauerstoffgehalt. Es kann also der Phosphor nur zwei NH-Gruppen verbinden, indem bei der Reaktion zwischen zwei $NH_2$-Gruppen und einem Schwefelatom des Pentasulfides Schwefelwasserstoff ausgetreten ist. Es kommt dadurch eine

analoge Struktur zu stande, wie sie beispielsweise in den Ureïden vorliegt.

Dafür, daß die Thiobiuretphosphorsäure keine Amidogruppe enthält, spricht auch ihr stark saurer Charakter, der doch sonst eine wesentliche Schwächung erfahren müßte, während er so durch die Imidgruppe verstärkt wird.

Da die substituierten Dithiobiurete, wie ich mich am Methyldithiobiuret, das mir Herr Prof. O. Hecht in liebenswürdiger Weise zur Verfügung stellte, überzeugt habe, beim Kochen mit Salzsäure keinen Schwefelwasserstoff entwickeln, so ist wohl ausgeschlossen, daß die Thiobiuretphosphorsäure sich vom Dithiobiuret ableitet. Es bleibt dann nur die Möglichkeit, daß die Schwefelatome an Phosphor gebunden sind, entsprechend folgender Formel:

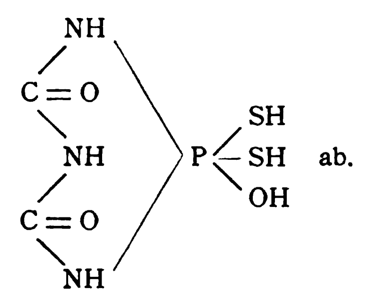
```
      NH
     /    \
  C = O     \
     \        \      S
      NH        P  //
     /        /    \
  C = O     /        S.NH4
     \    /
      NH
```

Man könnte zwar dagegen einwenden, daß das thiobiuretphosphorsaure Ammonium durch kalte Salzsäure (auch konzentrierte) nicht unter Schwefelwasserstoffentwicklung zersetzt wird, während die freien Thiophosphorsäuren schon durch Wasser sehr leicht in die entsprechenden Sauerstoffverbindungen übergehen, doch ist anderseits wieder zu bedenken, daß auch der Biuretkomplex einen wesentlichen Einfluß auf die Eigenschaften der Verbindung haben wird und damit auch die Schwefelatome eine festere Bindung im Molekül erhalten können.

Für diese Auffassung könnte auch angeführt werden, daß bei der Abspaltung des Biurets durch Kochen mit verdünnten Säuren auch der Schwefel als Schwefelwasserstoff weggeht, wenn auch nicht festgestellt werden kann, ob die beiden

Prozesse nacheinander oder gleichzeitig stattfinden. Der Fall, daß ein Schwefelatom im Biuretkomplex, das andere an Phosphor gebunden ist, ist so wenig wahrscheinlich, daß eine nähere Diskussion hierüber überflüssig ist.

Da bei der Bildung der tertiären Salze ein Molekül Wasser aufgenommen wird, leiten sich diese von einer Säure der Zusammensetzung



ab.

Ich habe versucht, auch durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Thioharnstoff die Frage nach der Stellung der Schwefelatome zu entscheiden, doch wirken die beiden Stoffe bei den Versuchsbedingungen scheinbar nicht aufeinander ein, oder sie bilden doch nur ein lockeres, schon durch Wasser wieder spaltbares Reaktionsprodukt.

## Experimenteller Teil.

100 *g* Harnstoff wurden mit 200 *g* fein gepulvertem Phosphorpentasulfid innig verrieben und die Mischung in einem Glaskolben auf dem Wasserbade eine halbe Stunde erwärmt. Die blasige Masse wurde mit kaltem Wasser übergossen, wobei sich stürmisch Schwefelwasserstoff entwickelte; als die Gasentwicklung nur noch ganz schwach vor sich ging, wurde filtriert und das Filtrat eingedampft. Die zuerst ausgefallenen Kristalle (I) enthielten noch geringe Mengen Ammoniumphosphat, von dem durch Umkristallisieren aus heißem Wasser getrennt wurde. Es hatte sich also nicht, wie Kutschig angibt, zuerst Ammoniumphosphat ausgeschieden. Das Filtrat von I lieferte bei weiterem Eindampfen einen kristallinischen Rückstand (die überwiegende Menge des Reaktionsproduktes

vorstellend), der viel Ammoniumphosphat enthielt. Durch Behandeln mit Alkohol konnten daraus unveränderter Harnstoff sowie geringe Mengen anderer organischer, zum Teil schwefelfreier Substanzen gewonnen werden, die jedoch nicht analysenrein erhalten werden konnten, weshalb von ihrer näheren Untersuchung Abstand genommen wurde. Die von Kutschig beschriebene und analysierte Verbindung war darin gewiß nicht in irgendwie erheblicher Menge vorhanden, da einerseits bei ihrer großen Kristallisationsfähigkeit ihre Abscheidung hätte gelingen müssen, andrerseits aber auch der hohe Schwefelgehalt die Substanz auch als Beimengung verraten hätte; diesbezügliche Versuche wurden angestellt, blieben aber erfolglos. Es wurde nun zur näheren Untersuchung der vorhin erwähnten, zuerst ausgefallenen Kristalle I geschritten. Die Kristalle waren in heißem Wasser sehr leicht, in kaltem erheblich schwerer löslich, so daß sich Wasser sehr gut zum Umkristallisieren eignet. Einen eigentlichen Schmelzpunkt besaß die Substanz nicht, sondern sie zersetzt sich je nach der Schnelligkeit des Erhitzens bei verschiedenen Temperaturen unter Aufschäumen. Der Zersetzungspunkt liegt bei beiläufig 230°. Die Verbindung enthielt geringe Mengen von Kristallwasser, die bei 100° unter teilweiser Zersetzung der Substanz entweichen.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

I. 0·622 *g* lufttrockene Substanz verloren bei 104° 0·0367 *g* $H_2O$.

II. 0·5752 *g* lufttrockene Substanz gaben nach der Oxydation mit Bromwasser 0·8960 *g* $BaSO_4$.

Anmerkung. Sämtliche Schwefelbestimmungen wurden in der Weise durchgeführt, daß die Substanz mit Bromwasser oxydiert wurde. Ich habe mich durch eigene Versuche überzeugt, daß die in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen hiebei allen Schwefel in Form von Schwefelsäure liefern, denn die Zahlen stimmten völlig mit den nach anderen Methoden (Oxydation mit $HNO_3+KClO_3$, Asbóth's Methode mit $Na_2O_2$) erhaltenen überein.

III. 0·4323 *g* bei 110° getrocknete Substanz gaben 0·6282 *g* $BaSO_4$ und 0·1592 *g* $Mg_2P_2O_7$.

IV. 0·2900 *g* bei 110° getrocknete Substanz gaben 80·9 $cm^3$ feuchten N bei 722 *mm* und 14° C.

V. 0·3124 *g* bei 110° getrocknete Substanz gaben 0·1033 *g* $H_2O$ und 0·1665 *g* $CO_2$,

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | I | II | III | IV | V |
| C | — | — | — | — | 14·53 |
| H | — | — | — | — | 3·67 |
| N | — | — | — | 31·60 | — |
| S | — | 21·36 | 19·92 | — | — |
| P | — | — | 10·25 | — | — |
| $H_2O$ | 5·90 | — | — | — | — |

| | Berechnet für $C_2H_7N_4S_2O_2P+CH_4N_2O$ | Kutschig's Substanz enthält |
|---|---|---|
| C | 13·14 | 11·89 |
| H | 4·01 | 4·14 |
| N | 30·73 | 21·50 |
| S | 23·35 | 30·65 |
| P | 11·31 | 15·37 |
| $H_2O$ | — | — |

Die Verbindung weicht also in ihrer Zusammensetzung wesentlich von der von Kutschig gefundenen ab. Wie der hohe Stickstoff- und Kohlenstoffgehalt beweist, muß der Harnstoffkomplex noch ziemlich erhalten geblieben sein. Die berechneten Werte beziehen sich auf eine Verbindung von Harnstoff mit dem Ammoniumsalz der später zu beschreibenden, bei energischer Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Harnstoff entstehenden Thiobiuretphosphorsäure. Eine solche Verbindung ist immerhin denkbar, da die genannte Säure dreibasisch ist, doch glaube ich annehmen zu müssen, daß eine einfache Salzbildung mit dem Harnstoff hier gewiß nicht vorliegt. Einerseits ist die Übereinstimmung der berechneten Werte mit den gefundenen keine gute, andrerseits konnte ich aber auch aus dem thiobiuretphosphorsauren Ammonium und Harnstoff kein derartiges Salz erhalten. Es muß demnach wohl irgend eine innigere Bindung mit dem Harnstoff hier vorliegen. Ich wollte durch die Berechnung der Werte auch nur zeigen, daß die Reaktion hier ihr Ende noch nicht erreicht hat, sondern ein dem Harnstoff noch näher stehendes Zwischenprodukt vorliegt.

## Zweiter Versuch.

50 *g* Harnstoff wurden mit 100 *g* gepulvertem Phosphorpentasulfid innigst verrieben und hierauf in einem Kolben im Wasserbade solange erhitzt, bis der Kolbeninhalt in eine zähflüssige Masse verwandelt war, die bei weiterem Erhitzen sich nicht mehr wesentlich aufblähte. Der Kolben war dabei mit einem Tuche bedeckt und sein Inhalt wurde öfter mit einem Glasstabe durchgerührt. Beim Übergießen mit Wasser trat wieder starke Schwefelwasserstoffentwicklung ein; es wurde nun solange auf dem Wasserbad erwärmt, bis die Gasentwicklung aufhörte, dann filtriert und das Filtrat eingedampft. Beim Erkalten scheiden sich größere Mengen von Kristallen aus, die je nach der Konzentration der ursprünglichen Lösung noch wechselnde Mengen von Ammoniumphosphat enthalten. Einmaliges Umkristallisieren aus heißem Wasser genügt, um letzteres abzuscheiden und die Substanz rein zu gewinnen. Ausbeute 8 bis 9 *g*. Ich erwähne gleich an dieser Stelle, daß es durchaus nicht nötig ist, eine so große Menge von Phosphorpentasulfid anzuwenden; ich habe bei Anwendung gleicher Gewichtsmengen von Harnstoff und Phosphorpentasulfid dieselbe Ausbeute erhalten und nur deshalb anfangs mit dem Überschuß gearbeitet, um dem Einwande zu begegnen, daß ich Kutschig's Vorschrift nicht befolgt hätte. Es ist also auch gewiß unrichtig, wenn Kutschig angibt, daß in seinem Reaktionsprodukt kein unverändertes Phosphorpentasulfid mehr vorhanden war. Aus der Mutterlauge der oben beschriebenen Substanz konnte bei weiterem Eindampfen wesentlich nur Ammoniumphosphat gewonnen werden, so sehr ich mich auch bemühte, dabei die von Kutschig beschriebenen Kristalle zu erhalten.

Dagegen gab die erste Ausscheidung, die also schwerer löslich ist als das Ammoniumphosphat, beim langsamen Verdunsten der wässerigen Lösung Kristalle, die durch ihr schönes Aussehen mich sofort auf die Vermutung brachten, daß hier der Kutschig'sche Körper vorliege. Ich habe mich deshalb an Herrn Prof. Goldschmiedt mit der Bitte gewandt, die Messung der Kristalle beziehungsweise den Vergleich mit den seinerzeit

von Herrn Kohn gemessenen zu vermitteln. Die von Herrn Dr. Stuchlik im Institute von Herrn Prof. Pelikan angestellten Versuche ergaben nun tatsächlich die Identität der beiden Substanzen.

Herr Dr. Stuchlik teilte mir hierüber folgendes mit:

»Die Kristalle des thiobiuretphosphorsauren Ammoniums zeigten den angegebenen Habitus: monoklin, tafelförmig nach der Basis oder der Längsfläche; beobachtet wurde das Auftreten der gleichen Flächen mit folgenden gemessenen Winkelwerten (Durchschnittswerte, teilweise mangelhafte Reflexe):

| | | Kohn's Werte: |
|---|---|---|
| $c(001):b$ | $(010) = 90°$ | $90°$ |
| $:m$ | $(110) = 80°\ 1'$ | $80°\ 23'$ |
| $:r'$ | $(\bar{2}01) = 65°\ 43'$ | $65°\ 34'\ 34''$ |
| $:p'$ | $(\bar{1}11) = 48°\ 23'$ | $48°\ 19'$ |
| $:o$ | $(111) = 38°\ 58'$ | $39°\ 7'\ 36''$ |
| $m(110):m''$ | $(1\bar{1}0) = 73°\ 33'$ | $73°\ 37'$ |
| Berechnet wurde der Winkel | $\beta = 77°\ 41'$ | $77°\ 57'$.« |

Es kann demnach keinem Zweifel unterliegen, daß meine Substanz mit der Kutschig's identisch war; warum sie sich bei Kutschig's Versuchen nach dem phosphorsauren Ammonium ausgeschieden hat, ist mir ganz unverständlich, da ich dies trotz zahlreicher Versuche nie beobachten konnte. Die Substanz zeigte im allgemeinen auch die von Kutschig angegebenen Eigenschaften in Bezug auf Aussehen (meine Substanz wurde zwar fast immer sofort farblos erhalten) und Löslichkeit.

Beim Erhitzen in der Kapillare tritt bei 252° stürmische Zersetzung ein. Einen Geruch nach Schwefelwasserstoff konnte ich bei der trockenen Verbindung nicht beobachten, hingegen tritt der Geruch beim Lösen in Wasser sofort auf. Beim Erhitzen mit Kalilauge entwickelt sich Ammoniak; es liegt demnach ein Ammoniumsalz vor. Mit Magnesiamischung entsteht kein Niederschlag, das Phosphorsäureion wird also aus der Verbindung nicht abgespalten.

Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

I. 0·6906 *g* bei 100° getrocknete Substanz (kein Gewichtsverlust) gaben 1·4870 *g* $BaSO_4$ und 0·3535 *g* $Mg_2P_2O_7$.

II. 0·2588 *g* trockene Substanz gaben 60·6 *cm*³ feuchten N bei 17° und 740 *mm*.

III. 0·3012 *g* trockene Substanz gaben 0·0922 *g* $H_2O$ und 0·1258 *g* $CO_2$. (Die Substanz wurde im Schiffchen mit geschmolzenem $K_2Cr_2O_7$ bestreut.)

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_2H_7PO_2S_2N_4$ |
|---|---|---|---|
| | Hemmelmayr | Kutschig | |
| C .......... | 11·38 | 11·89 | 11·21 |
| H .......... | 3·40 | 4·14 | 3·27 |
| N .......... | 26·46 | 21·50 | 26·17 |
| S .......... | 29·52 | 30·65 | 29·90 |
| P .......... | 14·25 | 15·37 | 14·48 |

Meine Werte weichen besonders beim Stickstoff ziemlich beträchtlich von denen Kutschig's ab; ich habe deshalb Substanzen, die von verschiedenen Darstellungen herrührten, wiederholt analysiert, erhielt jedoch stets Werte, die mit meinen vorhin angegebenen sehr gut übereinstimmten (S = 30·22, 29·91, 30·35, 30·28; P = 14·31, 14·05; C = 11·01; H = 3·27). Ich bin deshalb zu der Annahme gezwungen, daß Kutschig's Substanz nicht rein war, und zwar vermute ich, daß freie Säure beigemengt war, da nur dies den niedrigeren Stickstoffgehalt erklären kann.

Die gemessenen Kristalle werden übrigens ja auch bei Kutschig rein gewesen sein, es ist aber durch nichts bewiesen, daß nur solche analysiert wurden und daß nicht auch andere beigemengt waren.

Für meine Ansicht spricht auch der Umtand, daß Kutschig bei der Destillation der Substanz mit Natronlauge 8·47% Ammoniak erhielt (für 1 $NH_3$ in der von mir zu Grunde gelegten Formel $C_2H_7PO_2S_2N_4$ berechnet sich 7·94% $NH_3$), was mit dem niedrigen Stickstoffgehalt nicht in Einklang zu bringen ist, da ja auch Kutschig überdies noch den Biuretkomplex mit drei Stickstoffatomen in seiner Verbindung auffand.

**Spaltung des Reaktionsproduktes mit verdünnter Salzsäure.**

Kutschig erhielt bei der Spaltung seiner Substanz durch heiße Salzsäure ($d = 1·1$) Biuret und Phosphorsäure, wenn das Erhitzen bei Luftzutritt, Biuret und phosphorige Säure, wenn

das Erhitzen im Kohlendioxydstrom geschah. Berücksichtigt man, daß phosphorige Säure bei ihrer Darstellung in salzsaurer Lösung in offenen Gefäßen eingedampft wird, ohne daß sie dabei in erheblicher Menge in Phosphorsäure übergeht, so ist die Bildung der phosphorigen Säure bei obiger Zersetzung sehr wenig wahrscheinlich. Ich habe deshalb den Versuch wiederholt und habe dabei folgendes Resultat erhalten:

5 *g* Substanz wurden mit 80 $cm^3$ Salzsäure ($d = 1 \cdot 1$) eine Stunde am Rückflußkühler im Kohlendioxydstrom gekocht. Die Flüssigkeit, die anfangs viel Schwefelwasserstoff abgab, riecht nach dieser Zeit nicht mehr nach diesem Gase und gibt wohl die Reaktionen der Phosphorsäure, nicht aber die der phosphorigen Säure. Es entsteht also auch bei Luftabschluß nur Phosphorsäure.

Die Flüssigkeit wurde nun auf dem Wasserbade eingedampft und dann ins Vakuum gestellt. Zuerst fällt Salmiak aus, von dem abgesaugt wurde. Die Mutterlauge gibt nach längerem Stehen wieder Kristalle, die nach dem Umkristallisieren aus Wasser feine Nadeln bilden, die bei 193° schmelzen (Biuret Schmelzpunkt = 190°) und mit Kupfersulfat und Natronlauge die Biuretreaktion gaben. Ein anderes Spaltungsprodukt konnte nicht aufgefunden werden.

Im Hinblick auf den Zerfall der Substanz in Biuret und Phosphorsäure und auf ihren Schwefelgehalt schlage ich für die freie Säure den Namen Thiobiuretphosphorsäure vor; das Reaktionsprodukt zwischen Harnstoff und Phosphorpentasulfid ist dementsprechend als thiobiuretphosphorsaures Ammonium zu bezeichnen.

## Salze der Thiobiuretphosphorsäure.

Das bei der Reaktion zwischen Harnstoff und Phosphorpentasulfid entstehende Ammoniumsalz reagiert noch sauer. Ich habe deshalb versucht, ein neutrales Ammoniumsalz herzustellen.

Zu diesem Zwecke wurden 8 *g* des sauren Ammoniumsalzes in Wasser gelöst, 60 $cm^3$ Ammoniak ($d = 0 \cdot 930$) und soviel Alkohol zugesetzt, daß sich die Flüssigkeit gerade trübte. Es scheiden sich glänzende prismatische Kristalle aus, die

selbst in vollkommen trockenem Zustande stark nach Ammoniak riechen.

Nach eintägigem Liegen an der Luft verloren 0·4873 *g* bei 104° 0·0338 *g* an Gewicht, entsprechend 7·45%. Nach achttägigem Liegen an der Luft war der Geruch nach Ammoniak verschwunden und es fand jetzt auch beim Erhitzen auf 104° kein Gewichtsverlust mehr statt. Eine Stickstoffbestimmung ergab folgende Werte:

0·2720 *g* bei 104° getrocknete Substanz gaben 64·4 *cm*³ feuchten N bei 16° und 735 *mm*.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_2H_7N_4PO_2S_2$ |
|---|---|---|
| N ............ | 26·68 | 26·17 |

Es ist also nur das primäre Ammoniumsalz der Thiobiuretphosphorsäure beständig, die anderen Ammoniumsalze verlieren schon bei längerem Liegen an der Luft einen Teil des Ammoniaks und gehen in das primäre über.

### Tertiäres Baryumsalz der Thiobiuretphosphorsäure.

Die Herstellung dieses Salzes habe ich auf zwei Wegen versucht und bin dabei zum selben Resultat gelangt. Zuerst habe ich zu einer Lösung des Ammoniumsalzes solange filtriertes Barytwasser gesetzt, bis ein starker Überschuß an diesem vorhanden war. Anfangs löste sich der entstandene Niederschlag beim Schütteln wieder auf und erst größere Mengen von Barytwasser bewirkten einen bleibenden Niederschlag. Es ist also das zuerst entstehende saure Salz im Wasser löslich, womit auch der Umstand in Übereinstimmung steht, daß das Ammoniumsalz durch Baryumchlorid nicht gefällt wird. Der Niederschlag wurde nun abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet; selbstverständlich wurden alle diese Operationen unter möglichstem Ausschluß von Kohlendioxyd durchgeführt. Trotzdem aber wurde der Baryumgehalt etwas zu hoch gefunden.

Ich habe deshalb einen bequemeren Weg eingeschlagen und eine warme Lösung des Ammoniumsalzes mit einer

Mischung von Ammoniak und Baryumchlorid (am besten nimmt man etwas mehr als die berechneten Mengen) versetzt. Beim Erkalten fällt dann das tertiäre Baryumsalz in glänzenden, blättrigen Kristallen aus, die durch Absaugen und Waschen mit kaltem Wasser analysenrein gewonnen werden. Die Kristalle reagieren stark alkalisch. Beim Kochen mit Kaliumhydroxyd entweicht kein Ammoniak, Salzsäure löst leicht auf. Auf Zusatz von starker Salpetersäure findet stürmische Oxydation statt, ebenso wird auch durch Bromwasser die salzsaure Lösung sofort unter Abscheidung von Baryumsulfat getrübt. Das Baryumsalz enthält Kristallwasser, von dem ein Teil schon beim Stehen im Exsikkator entweicht.

Bei der Analyse wurde so vorgegangen, daß die drei Elemente Baryum, Schwefel und Phosphor in derselben Substanzmenge bestimmt wurden. Zuerst wurde das Salz mit Wasser übergossen, eine Spur Salzsäure (so daß sich das Salz gerade löst) und dann sofort eine größere Menge Bromwasser zugesetzt. Nachdem auf dem Wasserbade das Brom weggedampft worden war, wurde vom Baryumsulfat abfiltriert, das Filtrat mit Baryumchlorid gefällt und durch ein neues Filter filtriert. Im Filtrat wurde nach Entfernen des Baryumüberschusses, wie üblich, die Phosphorsäure bestimmt. Die zuerst gefundene Menge Baryumsulfat diente zur Berechnung des Baryums, die Gesamtmenge an Baryumsulfat zur Berechnung des Schwefelgehaltes.

Es wurden folgende Werte erhalten:

I. 0·5965 *g* lufttrockenes Salz verloren bei 125° 0·0935 *g* Wasser.

II. 0·3891 *g* lufttrockenes Salz gaben zuerst 0·2716 *g*, dann nach Zusatz von Baryumchlorid noch 0·1029 *g*, im ganzen also 0·3745 *g* $BaSO_4$ und 0·0788 *g* $Mg_2P_2O_7$.

III. 0·2678 *g* lufttrockenes Salz (mit Barytwasser bereitet) gaben 0·1925 *g* $BaSO_4$.

IV. 0·3748 *g* lufttrockenes Salz (mit Barytwasser bereitet) gaben 0·3594 *g* $BaSO_4$ (mit $HNO_3$ oxydiert!) und 0·0885 *g* $Mg_2P_2O_7$.

V. 0·4454 *g* bei 125° getrocknetes Baryumsalz gaben zuerst 0·3707 *g*, dann nach Zusatz von $BaCl_2$ noch 0·1310 *g*, im ganzen also 0·5017 *g* $BaSO_4$ und 0·1218 *g* $Mg_2P_2O_7$.

VI. 0·5422 *g* bei 125° getrocknetes Salz gaben 49·8 *cm*³ feuchten N bei 21° und 740 *mm*.

VII. 0·4285 *g* lufttrockenes Salz (im Schiffchen mit $K_2Cr_2O_7$ gemischt, gaben 0·0817 *g* $CO_2$. (Die Wasserstoffbestimmung ging durch Zufall verloren.)

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | I | II | III | IV | V | VI | VII |
| C | — | — | — | — | — | — | 5·19 |
| N | — | — | — | — | — | 10·17 | — |
| S | — | 13·20 | — | 13·16 | 15·58 | — | — |
| P | — | 5·63 | — | 6·59 | 7·61 | — | — |
| Ba | — | 41·10 | 42·26 | — | 49·00 | — | — |
| $H_2O$ | 15·68 | — | — | — | — | — | — |

| | Berechnet für | |
|---|---|---|
| | $C_4H_6S_4N_6P_2O_6Ba_3+8^1/_2\,H_2O$ | $C_4H_6S_4N_6P_2O_6Ba_3$ |
| C | 5·04 | — |
| N | — | 10·04 |
| S | 12·94 | 15·31 |
| P | 6·27 | 7·42 |
| Ba | 41·65 | 49·28 |
| $H_2O$ | 15·47 | — |

Außer den angeführten Analysen habe ich noch eine große Anzahl anderer von Baryumsalzen verschiedener Darstellung gemacht, habe aber dabei stets die gleichen Resultate erlangt (im kristallwasserhaltigen Salze: S = 13·10, 12·89; P = 6·61; Ba = 41·45, 41·37, 41·33; im wasserfreien Salze: S = 15·53, Ba = 48·98). Ich glaube daher berechtigt zu sein, das Salz als rein zu bezeichnen.

Es ist demnach die Thiobiuretphosphorsäure tatsächlich eine dreibasische Säure. Aus der Analyse des Baryumsalzes geht aber auch hervor, daß die Bildung der tertiären Salze unter gleichzeitiger Aufnahme eines Moleküls Wasser erfolgt. Abgesehen davon, daß sonst der Baryumgehalt wesentlich höher sein müßte (für $C_4H_8P_2S_4N_6O_4Ba_2$ berechnet sich 51·51% Ba statt der gefundenen Menge von 49·00%), wäre bei dem geringen Wasserstoff- und Sauerstoffgehalt der freien Säure es schwer verständlich, daß sie dreibasisch sein könnte. Ein höherer Gehalt an Sauerstoff und Wasserstoff in der freien Säure beziehungsweise dem primären Ammoniumsalz würde

aber Unterschiede besonders im Schwefelgehalt bedingen, die weit die gewöhnlichen Analysenfehler übersteigen.

Anschließend möchte ich erwähnen, daß das Silbersalz, das Kutschig durch Fällung seiner Substanz mit Silberacetat erhielt, bei der Analyse Zahlen lieferte, die gut für das primäre Silbersalz der Thiobiuretphosphorsäure stimmen. Mit Kutschig's Formel war die Übereinstimmung besonders im Silbergehalt schlechter, was er auf Zersetzung des Salzes zurückführte. Ich gebe die Zahlen hiemit kurz an:

| | Gefunden (Kutschig) | Berechnet für $C_2H_8AgPS_2N_3O_2$ |
|---|---|---|
| Ag ......... | 36·11 | 35·53 |
| N .......... | 14·00 | 13·81 |

Kutschig erhielt noch ein zweites Silbersalz mit Hilfe einer ammoniakalischen Silberlösung; Analysen teilte er nicht mit, da das Salz sehr lichtempfindlich ist. Ich habe es deshalb auch vorgezogen, die Basizität mit Hilfe des Baryumsalzes zu bestimmen.

## Darstellung der freien Thiobiuretphosphorsäure.

Behufs Darstellung der freien Säure wurde das tertiäre Baryumsalz mit der berechneten Menge von Halbnormalschwefelsäure übergossen, nach längerem Stehen und zeitweiligem Umschütteln vom Baryumsulfat abfiltriert und das Filtrat im Vakuum verdunsten gelassen.

Die Kristallisation begann erst, als nur noch eine ganz geringe Menge Flüssigkeit vorhanden war; es schieden sich dann farblose Kristallkrusten aus, die gut abgesaugt und mit ganz wenig Wasser gewaschen wurden. Die Mutterlauge roch stark nach Schwefelwasserstoff und auch die Kristalle zeigten einen schwachen Geruch. Die Verbindung ist in Wasser sehr leicht löslich, reagiert stark sauer und gibt keine Reaktion auf Phosphorsäure; sie ist auch in Alkohol leicht löslich. Beim Erhitzen in der Kapillare tritt bei 78° Zersetzung ein, die immer lebhafter wird, und bei 86° scheinbar beendet ist. Im Exsikkator verlieren die Kristalle ihre Durchsichtigkeit und verwandeln

sich in eine weiße Masse; offenbar enthält die kristallisierte Substanz demnach Kristallwasser. Zur Analyse wurde die lufttrockene Verbindung verwendet, da es nicht kontrollierbar war, ob im Exsikkator nur Wasser abgegeben wurde oder ob eine weitergehende Zersetzung stattfand; um so weniger konnte an ein Trocknen bei höherer Temperatur gedacht werden.

Die Analyse gab folgende Zahlen;

I. 0·2626 *g* lufttrockene Substanz gaben 0·5352 *g* $BaSO_4$.
II. 0·6099 *g* lufttrockene Substanz (von einer anderen Darstellung herrührend) gaben 1·2432 *g* $BaSO_4$.

In 100 Teilen:

| | Gefunden I | Gefunden II | Berechnet für $C_2H_4PS_2N_3O_2+2H_2O$ |
|---|---|---|---|
| S | 27·94 | 27·95 | 27·46 |

Es lag demnach die freie Thiobiuretphosphorsäure mit 2 Molekülen Kristallwasser vor.

Um zu entscheiden, ob bei der Überführung in das Baryumsalz und der darauffolgenden Zersetzung des Salzes mit Schwefelsäure nicht doch eine tiefergehende Umwandlung stattfindet, wurde die Lösung der freien Säure mit Ammoniak versetzt und dann im Vakuum über Schwefelsäure verdunsten gelassen. Es empfiehlt sich nicht, die ammoniakalische Flüssigkeit einzudampfen, da hiebei teilweise Zersetzung eintritt. Die zuerst ausfallenden Kristalle sind zwar rein, die Mutterlauge enthält aber Phosphorsäure, was beim Verdunsten im Vakuum nicht der Fall ist. Die Analyse der auch im Aussehen dem thiobiuretphosphorsauren Ammonium gleichenden Kristalle führte zu folgenden Werten:

0·3829 *g* Substanz gaben 0·8477 *g* $BaSO_4$ und 0·1933 *g* $Mg_2P_2O_7$.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_2H_7PO_2S_2N_4$ |
|---|---|---|
| S | 30·35 | 29·90 |
| P | 14·05 | 14·48 |

Es war also wieder thiobiuretphosphorsaures Ammonium entstanden.

## Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Thioharnstoff.

30 *g* Thioharnstoff und 20 *g* Phosphorpentasulfid wurden innig verrieben und in einem Glaskolben im Paraffinbade auf 130° erhitzt. Schon bei 120° beginnt sich die Mischung aufzublähen; nach längerem Erhitzen stellt sie eine zähflüssige blasige Masse vor. Diese wurde mit Wasser übergossen, einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt und hierauf filtriert. Das Filtrat liefert beim Eindampfen zunächst große weiße Kristalle, die nach dem Umkristallisieren aus heißem Wasser bei 174° schmelzen; sie enthalten keinen Phosphor.

0·5339 *g* gaben nach der Oxydation mit Bromwasser 1·6297 *g* $BaSO_4$.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $CN_2H_4S$ |
|---|---|---|
| S | 41·99 | 42·10 |

Die Substanz war demnach Thioharnstoff.

Die Mutterlauge von der ersten Kristallausscheidung liefert bei weiterem Eindampfen eine Flüssigkeit, die sich beim Erkalten in zwei Schichten trennt, eine untere ölige (I) und eine darüberstehende wässerige (II). Das Öl erstarrt langsam zu Kristallen, die unscharf bei 118° schmelzen. Nach dem Umkristallisieren erhält man neben etwas Ammoniumphosphat eine sehr geringe Menge organischer, schwefelhältiger Substanz, die aber nicht näher untersucht wurde, da zu wenig davon vorhanden war. Übrigens hat diese Substanz jedenfalls für die Reaktion nur geringe Bedeutung, da ihre Menge in keinem Verhältnis zum aufgewendeten Thioharnstoff steht.

Der wässerige Anteil (II) sowohl als auch das Filtrat von (I) reagierten stark sauer; sie wurden mit Ammoniak versetzt, was bedeutende Erwärmung und Ausscheidung von Ammoniumphosphat zur Folge hatte; auch färbte sich die Flüssigkeit hiebei grün. Das ausgeschiedene Ammoniumphosphat erwies sich als fast schwefelfrei; eine größere Menge eines schwefelhaltigen Reaktionsproduktes konnte also auch hier nicht enthalten sein.

Die Mutterlauge vom Ammoniumphosphat gab bei weiterem Eindampfen neuerdings Kristalle, die durch Behandeln mit Alkohol einen unlöslichen Rückstand, bestehend aus Ammoniumphosphat, gaben. Die alkoholische Lösung liefert beim Eindampfen einen mit Kristallen durchsetzten Sirup. Die Kristalle wurden auf Ton gestrichen und aus Wasser umkristallisiert; sie zeigten den Schmelzpunkt 173°, enthielten viel Schwefel, aber keinen Phosphor und waren zweifellos Thioharnstoff. Da ihre Mutterlauge starke Rhodanreaktion gab, war der Syrup vermutlich der Hauptsache nach Rhodanammonium, das sich durch Umlagern des Thioharnstoffes beim Erhitzen gebildet hatte.

Wurde der Thioharnstoff mit dem Phosphorpentasulfid noch höher erhitzt (160°), so bestand das Reaktionsprodukt (nach dem Zersetzen mit Wasser) vorwiegend aus Rhodanammonium und Ammoniumphosphat. Überdies wurde noch eine verschwindend kleine Menge einer bei 186° schmelzenden Verbindung erhalten, die große gelbliche Kristalle bildete, aber für eine genaue Untersuchung nicht ausreichte.

---

Den Herren Prof. Dr. Goldschmiedt und Dr. Pelikan sowie Herrn Dr. Stuchlik danke ich auch an dieser Stelle herzlich für die Vermittlung der Kristalmessung, ebenso Herrn Prof. Dr. O. Hecht für die Übersendung seines Methyldithiobiurets.

---

# Über katalytische Esterumsetzung.

(I. Mitteilung.)

## Ein Beitrag zur Theorie der Verseifung

von

**R. Kremann.**

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Mit 3 Textfiguren.)

**(Vorgelegt in der Sitzung am 6. April 1905.)**

Vor Jahren hatte Skraup[1] im hiesigen Institut die Beobachtung gemacht, daß bei der Verseifung von Diäthylschleimsäuretetraacetat mit alkoholischer Kali- oder Natronlauge beim Arbeiten bei Zimmertemperatur sich unter Dunkelfärbung der Reaktionsmasse alsbald in größerer Menge Essigsäureäthylester gebildet hatte, der durch das selbst im Überschuß vorhandene Alkali auch nach mehreren Tagen nicht vollständig verseift war.

Zur systematischen Aufklärung der hier obwaltenden Verhältnisse studierte ich da zunächst, um zu erfahren, ob die beiden Äthylgruppen oder die vier Acetylgruppen in dem Diäthylschleimsäuretetraacetat oder die Kombination beider Gruppen der Grund dieser Erscheinung sind, einmal die Kinetik der Abspaltung der vier Acetylgruppen in der nicht äthylierten Tetraacetylschleimsäure, das andere Mal die Kinetik der Abspaltung der beiden Äthylgruppen in der nicht acetylierten Diäthylschleimsäure mittels alkoholischer Natronlauge. Wegen der Schwerlöslichkeit der beiden Ester wurde als Versuchstemperatur die Temperatur von 60° gewählt.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *14*, 479 (1893).

Vermischt man eine alkoholische Lösung von Diäthylschleimsäure mit etwas mehr einer zirka 0·2normalen Natriumhydroxydlösung, als zur vollständigen Abspaltung der Äthylgruppen nötig ist, so wird innerhalb 2 bis 3 Minuten die zur vollständigen Verseifung des Esters nötige Menge Natriumhydroxyd verbraucht. Zugleich hatte sich fast quantitativ rein weißes schleimsaures Natrium abgeschieden. Bildung von Essigäther konnte nicht nachgewiesen werden. Versetzt man hingegen eine alkoholische Lösung von Tetraacetylschleimsäure mit alkoholischer Natronlauge (und zwar etwa 10% weniger, als zur vollständigen Verseifung der vier Acetylgruppen und Neutralisation der beiden Carboxylgruppen nötig ist), werden sofort nur zwei Mole NaOH auf ein Mol Ester verbraucht, und zwar zur Neutralisation der beiden Carboxylgruppen. Die übrige Natronlauge wird erst ganz allmählich in zeitlich meßbarer Reaktion verbraucht. Trotzdem hatte sich aber sofort nach dem Vermischen nahezu quantitativ schleimsaures Natrium abgeschieden, indem sich gleichzeitig reichliche Mengen von Äthylacetat gebildet hatten, dessen Menge durch Überdestillieren und Verseifung in wässeriger Natronlauge zu 78% der den Acetylgruppen entsprechenden Gesamtmenge ermittelt wurde. Es scheinen also die vier Acetylgruppen des Diäthylschleimsäuretetraacetats die Träger der Fähigkeit der Äthylacetatbildung unter gegebenen Umständen zu sein, ihre Abspaltung erfolgt momentan ohne Verbrauch von Natriumhydroxyd. Behandelt man nun Diäthylschleimsäuretetraacetat mit alkoholischer Kalilauge in der gleichen Weise, wie ich bei der Tetraacetylschleimsäure es angegeben habe, so werden, wie bei der Diäthylschleimsäure es der Fall ist, zwei Mol NaOH auf 1 Mol Ester sofort verbraucht, wahrscheinlich zur Abspaltung beider Äthylgruppen. Die übrige Menge Natriumhydroxyd wird wie bei Tetraacetylschleimsäure in zeitlich meßbarer Reaktion verbraucht.

Andrerseits werden auch die Acetylgruppen des Diäthylschleimsäuretetraacetats, ähnlich wie bei der Tetraacetylschleimsäure es der Fall ist, ohne praktischen Verbrauch von NaOH wenigstens zum allergrößten Teil abgespalten, da sofort nach dem Vermischen der alkoholischen Esterlösung mit der

alkoholischen Natriumhydroxydlösung sich zirka 65 % Äthylacetat der den Acetylgruppen entsprechenden Gesamtmenge gebildet hatten. Auch scheidet sich hier beim Diäthylschleimsäuretetraacetat sofort nach dem Vermischen schleimsaures Natrium in größerer Menge aus. Doch ist dieses, jedenfalls durch Produkte einer Nebenreaktion bisher unaufgeklärter Natur, gelblich bis dunkelbraun gefärbt und kann infolgedessen nur schwer aus den sirupösen Mutterlaugen gewonnen werden.

Arbeiten bei hoher Temperatur und großer Verdünnung machen die Gewinnung von schleimsaurem Natrium leichter. Möglicherweise beruht diese Nebenreaktion auf intermediärer Laktonbildung[1] und ist durch die Kombination von äthylierten Carboxyl- und acetylierten Hydroxylgruppen bedingt. Möglicherweise steht auch die geringere Ausbeute an Äthylacetat aus dem Diäthylschleimsäuretetraacetat gegenüber der Tetraacetylschleimsäure in einem ursächlichen Zusammenhange mit erwähnter Nebenreaktion.

Die so unerwartet rasche Abspaltung der beiden Äthylgruppen aus der Diäthylschleimsäure — und wie wir später sehen werden, auch aus dem Diäthyltetraacetylschleimsäureester — hat ihren Grund in der praktischen Unlöslichkeit des schleimsauren Natriums. Das im ersten Moment durch Verseifung gebildete Salz fällt aus, so daß die Reaktionsgeschwindigkeit durch das in Lösung befindliche eine Reaktionsprodukt nicht verlangsamt wird, sondern, wenn ich mich so ausdrücken darf, die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion erhalten bleibt.

Die Tatsache, daß Äthylacetat, einmal gebildet, neben überschüssiger Natronlauge so beständig ist, wird leicht verständlich, wenn man bedenkt, daß, wie ich zeigen konnte,[2] die Verseifungsgeschwindigkeit von Essigsäureäthylester in alkoholischer Natronlauge ceteris paribus etwa tausendmal

---

1 Von Skraup und Fortner wurde je nach der Art der Acetylierung von Diäthylschleimsäure einmal das Diäthylschleimsäuretetraacetat, das andere Mal das Äthylschleimsäuretriacetyllakton erhalten. Monatshefte für Chemie, *15*, 200 (1894).

2 Sitzungsber. der kaiserl. Akad. der Wiss. in Wien, mathem.-naturw. Kl., Bd. CXIII, Abt. IIb, Dezember 1904.



kleiner ist als in wässeriger Natronlauge. Nur die Bildung von Essigsäureäthylester bedarf einiger Aufklärung.

Über einen »Esteraustausch«, wenn ich so die Bildung eines Esters aus einem anderen — in unserem Falle Essigsäureäthylester aus der komplizierter zusammengesetzten Tetraacetylschleimsäure und Diäthyltetraacetylschleimsäure — nennen will, finden sich in der Literatur mancherlei Angaben.

So beobachtete Claisen[1] bei der Behandlung von Phenylbenzoat mit Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung die Bildung von Benzylalkohol und Methylbenzoat und in neuerer Zeit Kossel und Krüger[2] die Bildung von Salicylsäureäthylester aus Salol und Natriumäthylat sowie die Bildung von Essigsäureäthylester aus Triglyceriden durch Behandeln mit äquivalenten Mengen Natriumäthylat.

Der Umstand, daß genannte Autoren Natriumalkoholat bei ihren Versuchen und ich eine Lösung von Natriumhydroxyd in absolutem Äthylalkohol zur Verseifung der Schleimsäureester verwandte, gestatten gleichwohl einen Vergleich, da man annehmen muß, daß das Natriumhydroxyd in alkoholischer Lösung zum größten Teil als Natriumalkoholat vorhanden ist. (Vergl. hiezu: Lobruy de Bruyn, Zeitschrift für physik. Chemie, *49*, 336; Tijmstra, ibid. 345; R. Kremann, l. c.)

Die Frage der Umsetzung der Triglyceride in Fettsäureäthylester durch alkoholische Kalilauge wurde neuerdings von Henriques[3] eingehender studiert und als erster machte er die Beobachtung, daß zur vollständigen Verseifung unzureichende Mengen von alkoholischer Kalilauge eine fast vollständige Abspaltung von Fettsäureäthylester bewirken. Außer Tribenzoin untersuchte Henriques meist tierische und pflanzliche Fette, also chemisch inhomogene Stoffe, in dieser Richtung. Es lag nun der Gedanke nahe, daß die Abspaltung von Äthylacetat, dem Ester eines einwertigen Alkohols, eine allgemeine Eigenschaft der Ester mehrwertiger Alkohole sei und ich untersuchte deshalb neben den eingangs erwähnten Estern der Schleim-

---

1 Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, *20*, 646.

2 Zeitschrift für physiolog. Chemie, *15*, 321.

3 Zeitschrift für angew. Chemie, 1898, 338 bis 345.

säure, Glykoldiacetat, Triacetin und Mannithexacetat in dieser Hinsicht.

Genannte Ester erwiesen sich zum Studium dieser Verhältnisse deshalb als besonders geeignet, weil ihre Ester und die aus ihnen abgespaltenen Alkohole einen relativ hohen Siedepunkt hatten, so daß sie die nahezu quantitative Bestimmung des Äthylacetats durch Destillation im Wasserbad und nachheriger Verseifung in wässeriger Natronlauge gestatteten.

Es ergab sich nun, daß bei der Temperatur von 60°, die deshalb zu den Versuchen gewählt wurde, um für die verschiedenen auch schwerer löslichen Ester unter gleichen Bedingungen homogene Lösungen zu erhalten, die Abspaltung von Äthylester bei Glykoldiacetat, Triacetin und Mannithexacetat bei Zugabe von 5% beziehungsweise 3% und 7% der zur vollständigen Verseifung nötigen Menge alkoholischer Natronlauge sofort nach dem Vermischen einen Maximalwert von 93% beziehungsweise 86% und 88% der den Acetylgruppen entsprechenden Menge Essigester erreicht. Gibt man mehr Natronlauge zu, etwa bis 94% der zur vollständigen Verseifung theoretisch nötigen Menge, so wird die Ausbeute an Essigäther nicht gesteigert.

Bei Zugabe geringerer Mengen NaOH als 5%, 3% und 7% der zur vollständigen Verseifung theoretisch nötigen Menge nehmen bei Bestimmung der Essigäthermenge sofort nach dem Vermischen, wie dies bei allen obigen Versuchen geschah, proportional der Abnahme der zugegebenen Menge NaOH ab. Man kann aber auch bei Zugabe ganz geringer Mengen NaOH, selbst von nur 1% und noch weniger der zur vollständigen Verseifung nötigen Menge, die maximale Esterausbeute erreichen, wenn man die kleine Menge NaOH einige Minuten auf die alkoholische Esterlösung wirken läßt. Bei Tetraacetylschleimsäure nehmen die Essigesterausbeuten, die bei Zugabe größerer Mengen NaOH, zirka 87% der zur vollständigen Verseifung nötigen Menge, ceteris paribus einen kleineren Wert haben als bei den drei früher besprochenen Acetaten, mit der zugegebenen Menge Natriumhydroxyd rasch ab.

Weniger rasch ist diese Abnahme bei der Diäthyltetraacetylschleimsäure, die anfangs bei Zugabe von zirka 87%

der zur vollständigen Verseifung theoretisch nötigen Menge NaOH allerdings einen um 15% kleineren Wert der Essigesterausbeute — vielleicht infolge der oben erwähnten Nebenreaktion — gibt als ceteris paribus Tetraacetylschleimsäure. Auch wenn man nur soviel oder noch weniger, bis zirka 10%, der zur Abspaltung der unmeßbar rasch verlaufenden Verseifung der beiden Diäthylgruppen nötigen Menge NaOH zugibt, bilden sich merkliche, deutlich meßbare Mengen Essigäther. Dies deutet eben darauf hin, daß unter gegebenen Bedingungen die Essigätherbildung mit noch größerer Geschwindigkeit erfolgt als die unmeßbar schnell verlaufende Verseifung der beiden Äthylgruppen.

Es ist beabsichtigt, durch Erweiterung des bisherigen selektiven Tatsachenmaterials eventuelle Konstitutionseinflüsse aufzuklären. Denn unzweifelhaft nehmen die beiden letzterwähnten Ester infolge der beiden die Acetylgruppen einschließenden Carboxylgruppen, die den Esteraustausch vielleicht sterisch erschweren, eine Ausnahmsstellung ein gegenüber den drei anderen früher untersuchten Estern.

Die bisher gemachten Beobachtungen, daß die Menge des gebildeten Esters von der Zeit und Menge des zugegebenen NaOH abhängt, daß weiterhin selbst ganz geringe Mengen NaOH unverhältnismäßig bedeutende Mengen Essigester bilden können und weiterhin von einem gewissen Betrage zugefügten Natriumhydroxyds an die einen Maximalwert erreichte Essigesterausbeute unabhängig ist von der Menge Natriumhydroxyd, deuten darauf hin, daß wir es hier mit einer jener Reaktionen zu tun haben, die wir mit dem Sammelnamen katalytische Reaktionen zusammenfassen. Ich studierte daher die Essigesterabspaltung aus Triacetin durch kleine Mengen NaOH bei 25°, bei welcher Temperatur wegen der geringen Verseifungsgeschwindigkeit des Äthylacetats anzunehmen war, daß innerhalb eines Zeitintervalles von 30 Minuten bis einer Stunde die Menge und damit die Wirkung des als Katalysator wirkenden Natriumhydroxyds annähernd konstant bleiben würde.

In der Tat ließ sich feststellen, daß bei 0·29, 0·58, 1·46 und 2·91% von derjenigen Menge Natriumhydroxyds, die zur vollständigen Verseifung nötig ist, es möglich ist, die Reaktion

des Esteraustausches zeitlich zu verfolgen. Es ergab sich hiebei eine Proportionalität, wenn auch keine ganz direkte, zwischen der Geschwindigkeit des Esteraustausches und der Menge des Katalysators Natriumhydroxyd.

Sind größere Mengen des als Katalysator wirkenden Natriumhydroxyds vorhanden, dann ist eben die Reaktionsgeschwindigkeit derartig katalytisch beschleunigt, daß sofort nach dem Vermischen sich unmeßbar rasch die maximale Menge Ester bildet, die durch Zusatz noch größerer Mengen NaOH natürlich nicht gesteigert werden kann.

Von den einschlägigen stöchiometrischen Beziehungen ist zu bemerken, daß die Methylessigesterbildung bei Anwesenheit kleiner Mengen von NaOH aus Triacetin in methylalkoholischer Lösung mit größerer Geschwindigkeit als die Bildung von Essigsäureäthylester in äthylalkoholischer Lösung ceteris paribus erfolgt.

Ebenso scheint die Abspaltung von Essigsäureäthylester aus Glykoldiacetat unter sonst gleichen Bedingungen schneller zu erfolgen aus als Triacetin.

Vorversuche ergaben, daß nicht nur Ester mehrwertiger Alkohole, sondern auch Ester einwertiger, höher molekularer Alkohole in Lösungen niedriger molekularer Alkohole sich unter Vermittlung von NaOH als Katalysator in Ester der letzteren umwandeln. Für diese Anschauung spräche auch der von mir beobachtete und damals als unaufgeklärt bezeichnete Umstand,[1] daß die Verseifungsgeschwindigkeit der Ester verschiedener Alkohole mit alkoholischer Natronlauge gleich ist, während nach Reicher[2] die Geschwindigkeitskonstanten bei der Verseifung in wässeriger Natronlauge mit steigendem Molekulargewicht abnehmen. Man kann diesen Umstand folgendermaßen erklären:

In alkoholischer Lösung bildet sich katalytisch unmeßbar rasch der einfacher zusammengesetzte Ester, z. B. bei der Verseifung von Amylester in methylalkoholischer Lösung Methylester und Amylalkohol. So mißt man dann eigentlich nicht die

---

[1] Monatshefte für Chemie.

[2] Liebig's Annalen, *232*, 111 (1886).

Verseifungsgeschwindigkeit des Amylesters, sondern die des Methylesters, woraus sich die Konstanz der Werte für die verschiedenen Ester erklärt.

Über die Theorie der verschiedenen oben mitgeteilten Umsetzungen von Estern finden sich mancherlei Anhaltspunkte in der Literatur. Claisen nimmt an, daß der Austausch der Acetylgruppen eines Esters, z. B. Bildung von Salicylsäureäthylester aus Salol nach:

$$C_6H_4 \langle {COOC_6H_5 \atop OH} + NaOH \rightleftarrows C_6H_4 \langle {C \langle {ONa \atop {OC_2H_5 \atop OC_6H_5}} \atop OH}$$

unter Bildung eines additionellen Zwischenproduktes aus Natriumalkoholat und Ester erfolgt. Kossel und Krüger stehen dieser Ansicht sehr reserviert gegenüber, weil sie dieses Zwischenprodukt nicht fassen konnten und Obermüller,[1] ein Schüler Kossel's, vertritt die Ansicht, daß die Bildung von Äthylester aus Triglyzeriden und Natriumalkoholat unter Bildung von Glyzerinnatrium vor sich gehe, das seinerseits durch das unbedingte zugegen sein müssende Wasser zu Glyzerin und Natriumhydroxyd gespalten wurde. Sekundär verseift dieses dann den gebildeten Äthylester.

In neuester Zeit sind die Beobachtungen von Bull,[2] daß wasserfreies Natriumalkoholat mit einem fetten Öle Mononatriumglyzerat und Fettsäureäthylester bildet, »indem auf ein Mol Glyzerin ein Mol Natriumalkoholat in Reaktion tritt, während eine Verseifung drei Mole NaOH nötig hätte«, sowie die früher erwähnten Untersuchungen von Henriques Gegenstand eingehender theoretischer Erörterungen seitens F. Goldschmiedt[3] geworden.

Sie führen ihn zur gleichen Ansicht über die Ionisation der Ester, die Euler[4] auf Grund seiner Untersuchungen über

---

1 Zeitschrift für physiolog. Chemie, *16*, 153.

2 Chem. Zeitung (Cöthen), *24*, 814 bis 815.

3 Zeitschrift für Elektrochemie, *10*, 221 bis 222.

4 Zeitschrift für physikal. Chemie, *36*, 405 bis 412.

die Hydrolyse der Fettsäureester vertritt, daß die Ester nicht in gewöhnliche Säureanionen und Alkylkationen, z. B.:

$$CH_3-COO-C_2H_5 \rightleftarrows CH_3COO' + C_2H_5',$$

sondern in Acylkationen und Alkoxylanionen

$$CH_3-COO-C_2H_5 \rightleftarrows CH_3CO' + OC_2H_5'$$

gespalten sind.

Die Bildung von Essigäther aus Triglyzeriden soll nach Goldschmiedt vor sich gehen durch Austausch von Glyzeroxylanion gegen das Äthoxylanion, welch letzteres in alkoholischer Lösung im Gleichgewicht ist mit Hydroxyl- und Natriumion, indem sich des Äthoxylion mit dem Acylion zu dem Fettsäureäthylester umsetzt, dem eben eine geringere Dissoziation zukommt als dem Glyzerid. Zugleich bildete sich Natriumglyzerinat, das seinerseits in wasserhaltigem Alkohol durch Wasser in Glyzerin und Alkali zerlegt wird.

Diese Theorie trifft jedoch nur unter der Annahme zu, daß die gesamte zur Verseifung nötige Menge NaOH vorhanden ist. Bei Anwesenheit geringerer Mengen ist meiner Meinung nach nach der Goldschmiedt'schen Ansicht die Bildung größerer Mengen von Fettsäureester schwer zu erklären.

Meine bisherigen Versuche machen meiner Anschauung nach folgende Auffassung der besprochenen Esterbildung wahrscheinlich: »In alkoholischer Lösung besteht zwischen Estern mehrwertiger sowie höher molekularer einwertiger Ester ein Gleichgewicht zwischen diesen einerseits und dem Ester des als Lösungsmittel fungierenden Alkohols andrerseits, das ganz auf Seite des einfacher zusammengesetzten Esters liegen dürfte. So existiert z. B. in äthylalkoholischer Lösung ein Gleichgewicht zwischen Äthylacetat einerseits, Amylacetat, Glykoldiacetat, Triacetin, Mannithexacetat, Tetraacetylschleimsäure u. a. andrerseits, das dann erreicht sein dürfte, wenn die gebildete Menge Essigsäureäthylester je nach der Natur des betreffenden komplizierter zusammengesetzten Esters 78 bis 95% beträgt.

Doch sind die höher molekularen, mit höherem Energieinhalt ausgestatteten Ester relativ stabil und setzen sich nur

mit unmeßbar langsamer Geschwindigkeit mit den als Lösungsmittel fungierenden Alkoholen unter Bildung der einfacher zusammengesetzten Ester geringeren Energieinhaltes um.

Geringe und natürlich auch größere Mengen von Alkali beschleunigen in außerordentlichem Maße katalytisch die Erreichung dieses Gleichgewichtes.«

Die Bildung von Estern niedrigeren Energieinhaltes aus solchen höheren Energieinhaltes steht ganz im Einklange mit dem allgemeinen Energieprinzip, daß die Verbindungen ihre freie Energie zu vermindern streben und freiwillig solche Vorgänge verlaufen, die mit Entropiezunahme verbunden sind.

Auch ohne Katalysator kann der einfachere Ester gewonnen werden. So finden sich in der Literatur Angaben,[1] daß Glykoldiacetat beim Kochen in alkoholischer Lösung in Glykol und Äthylacetat zerfällt.

Versuche, ohne Katalysator die Abspaltung von Essigsäureäthylester aus Glykoldiacetat zeitlich zu verfolgen, führte bisher nicht zum gewünschten Resultat. Es konnte nämlich bei relativ kurz dauernden Versuchen eine Essigätherausbeute von 68 % nachgewiesen werden, während andere Versuche von bedeutend längerer Dauer nur ganz geringe Esterausbeuten ergaben. Hier ist jedenfalls an einen durch die Alkalität der Gläser bedingten ungleichen katalytischen Einfluß der Gefäßwände zu denken.

Ob die in maximo gewonnene Estermenge dem wirklichen Gleichgewichtszustand entspricht, läßt sich a priori nicht ohneweiters entscheiden. Es wäre möglich, daß der Katalysator während der Reaktion infolge Verbrauches zur Verseifung gebildeten Äthylacetats in seiner Wirkung derartig geschwächt wird, daß der Gleichgewichtszustand nicht mehr erreicht wird. Andrerseits wird bei Zugabe größerer Mengen NaOH so viel Essigäther stets verseift, daß der Gleichgewichtszustand gestört wird und die Möglichkeit für stete Esternachbildung gegeben ist. Für die Annahme, daß ein Gleichgewichtszustand sich ausbildet, spricht die Tatsache, daß die Verseifungsgeschwindigkeit

---

[1] Demole, Liebig's Annalen, *177*, 45; Seelig, Journal für prakt. Chemie [2], *39*, 166.



des aus Triacetin gebildeten Äthylacetats wahrscheinlich infolge neuerlicher Nachbildung von Äthylacetat größer ist als ceteris paribus die von Äthylacetat allein.

Andrerseits ist die Verseifungsgeschwindigkeit des aus Tetraacetylschleimsäure und noch in merklicherem Maße aus Diäthylschleimsäure gebildeten Äthylacetats, wo die in maximo gewonnene Estermenge kleiner ist und damit im Gleichgewicht weniger Essigäther vorhanden ist als beim Triacetin, die Verseifungsgeschwindigkeit wegen der geringeren Menge des zur Verseifung disponiblen Äthylacetats hinwiederum kleiner als die des reinen Äthylacetats allein ceteris paribus.

Ferner spricht für ein Gleichgewicht der Umstand, daß die Essigesterausbeute von Mengen von 7 % NaOH an konstant bleibt und selbst bei Zugabe von Mengen bis zu 94 % der Theorie nicht gesteigert werden können.

Es handelt sich jetzt nur mehr um die Erklärung des Mechanismus der katalytischen Beschleunigung des Esteraustausches durch kleine Mengen Alkali.

Über die Theorie der katalytischen Erscheinungen sind verschiedene Ansichten ausgesprochen worden. Die älteste und in vielen Fällen auch die gemeinverständlichste ist die Annahme von Zwischenreaktionen, die periodisch verlaufen. Nehmen wir in unserem Falle eine solche Zwischenreaktion an, so müßte selbe im Sinne der Goldschmiedt'schen Ansicht vor sich gehen. Durch Zugabe geringer Mengen Natriumhydroxyd werden in der Esterlösung, z. B. Triacetinlösung, die geringe Mengen Glyzeroxylanionen und Acetylkationen enthält, Na'-, $C_2H_5O'$- und geringe Mengen OH'-Ionen gebildet.

Infolge der geringeren Dissoziation des Äthylesters werden die $C_2H_5O'$-Ionen mit den Acetylionen zu undissoziiertem Ester zusammentreten, während sich Trinatriumglyzerat bilden müßte. Dieses müßte durch die OH'-Ionen unter Rückbildung von $C_2H_5O'$-Ionen in Glyzerin- und Natriumionen gespalten werden. Der Anfangszustand ist nun wieder hergestellt und neue Mengen Äthylacetat könnten sich bilden. Durch diesen periodisch verlaufenden Vorgang würde dann in einem unmeßbar kleinen Zeitintervall die fast vollständige Überführung des Triacetins beziehungsweise jedes anderen Esters mehrwertiger

oder höher molekularer Alkohole in Äthylacetat bewirkt werden.

Die Rückbildung von Natriumäthylat aus Glyzerinat stünde jedoch im Widerspruch mit der allgemeinen Tatsache, daß den Ionen der mehrwertigen und höher molekularen Alkohole eine größere Elektroaffinität zukommt als dem Äthoxylion. Es muß also eher Bildung von Glyzerinat aus Äthylat erfolgen, als daß der umgekehrte Vorgang eintritt.

In unserem besprochenen Falle dürfte am besten die Euler'sche Auffassung der katalytischen Wirkung[1] als eine solche erhöhter Ionenkonzentration den beobachteten Tatsachen gerecht werden.

Wie erwähnt wurde, dürften mehrwertige Ester in alkoholischer Lösung einem Gleichgewicht zustreben, das ganz auf Seite des einfacher zusammengesetzten Esters liegt. Nur ist die Geschwindigkeit, mit der dieses Gleichgewicht erreicht wird, unmeßbar klein, infolge der minimalen Konzentration der miteinander reagierenden Äthoxylionen einerseits, Acetylionen andrerseits.

Zugabe von geringen Mengen Alkali bewirkt, daß sich die Natriumverbindung des als Lösungsmittel fungierenden Alkohols bildet, die von ungleich stärkerer Dissoziation ist, wodurch die Möglichkeit für eine raschere Bildung von Äthylacetat gegeben ist, ganz ähnlich wie bei der Wirkung von Phenolphtaleïn als Indikator die freie Säure ungespalten ist, ihr Natriumsalz bei Gegenwart von geringen Mengen Alkali aber stark dissoziiert.

Es dürfte diese Art der Erklärung der katalytischen Wirkung kleiner Mengen Alkali beim Esterumtausch nach den bisherigen Beobachtungen am besten gerecht werden.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, nur noch ganz kurz auf den Mechanismus der Verseifung der Ester mehrwertiger Alkohole zu sprechen zu kommen.

Durch Jahre zieht sich ein unerquicklicher Streit zwischen Lewkowitsch und Balbiano hin, ob die Verseifung von Estern mehrwertiger Alkohole stufenweise erfolge oder nicht.

---

[1] Euler, Zeitschrift für physik. Chemie, *36*, 641.

Bei der Verseifung in alkoholischer Lösung kann eine Entscheidung überhaupt nicht getroffen werden, da die Abspaltung der Acetylgruppen katalytisch mit unmeßbarer Geschwindigkeit erfolgt, so daß hier eine Untersuchung über stufenweise oder nicht stufenweise Abspaltung aussichtslos und schließlich auch belanglos ist.

Die von Geitel[1] unter Anwendung des Massenwirkungsgesetzes abgeleiteten Zahlen der Verseifungsgeschwindigkeit des Triacetins in alkoholischer Lösung, die auf eine stufenweise Abspaltung hindeuten, sagen, wie Fanto[2] ganz richtig bemerkt, nichts aus, weil sie eben nur die Verseifungsgeschwindigkeit des momentan gebildeten Äthylacetats bedeuten. Bei der Verseifungsgeschwindigkeit in wässeriger Lauge kann man auf den Mechanismus des Reaktionsverlaufes deshalb keinen Schluß ziehen, weil die bisher untersuchten Ester in Wasser schwer löslich waren und unter diesen Umständen, wie ich zeigte,[3] ein rein physikalischer Vorgang, der der Auflösungsgeschwindigkeit, die Reaktionsanordnung bestimmt.

Die Untersuchungen Knoblauch's über die Verseifung der Ester mehrbasischer Säuren machen es nach einem Analogieschluß jedoch wahrscheinlich, daß ebenso die Verseifung der Ester mehrwertiger Alkohole stufenweise verläuft.

Eine Stütze für diese Ansicht hoffe ich durch Messung der Verseifungsgeschwindigkeit von Glykoldiacetat, das sich durch relative Leichtlöslichkeit in Wasser auszeichnet, und eventuell verdünnten Triacetinlösungen beibringen zu können und bitte deshalb die Fachgenossen, mir einstweilen dieses Gebiet zu reservieren.

---

1 Journal für prakt. Chemie, *55*, 429 (1897).

2 Monatshefte für Chemie, *25*, 919 (1904).

3 Sitzungber. der kaiserl. Akad. der Wiss. in Wien, mathem.-naturw. Kl., Bd. CXIII, Abt. IIb, Dezember 1904.

## Experimenteller Teil.

### 1. Die Verseifung des Schleimsäureesters in alkoholischer Natronlauge.

Um die von Skraup beobachtete Bildung von Äthylacetat bei der Behandlung von Diäthylschleimsäuretetraacetat mit alkoholischer Natronlauge aufzuklären, untersuchte ich zunächst die Einwirkung alkoholischer Natronlauge auf Diäthylschleimsäure und Tetraacetylschleimsäure, um zu erfahren, welche Gruppen die Träger der Fähigkeit der Äthylacetatbildung in dem Diäthylschleimsäuretetraacetat sind.

Herr Hofrat Skraup hatte die Liebenswürdigkeit, die bei seinen damaligen Versuchen verwendeten Präparate von Diäthylschleimsäure und Diäthylschleimsäuretetraacetat mir zur Verfügung zu stellen, wofür ich ihm zu besonderem Danke verpflichtet bin.

Die Tetraacetylschleimsäure wurde nach der Vorschrift von Skraup[1] gewonnen durch Acetylieren von Schleimsäure mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure.

Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhielt ich die Tetraacetylschleimsäure in Form weißer Nadeln vom Schmelzpunkt 242°. Ich konnte die von Skraup gemachte Beobachtung wiederholen, daß man dieselbe Tetraacetylschleimsäure vom gleichen Schmelzpunkt auch erhält, wenn man genau nach der Vorschrift von Maquenne[2] mit $ZnCl_2$ acetyliert und nicht ein Acetylprodukt vom höheren Schmelzpunkt 266°, wie Maquenne ihn angibt.

Zum Studium der Abspaltungsgeschwindigkeit der Diäthyl- beziehungsweise Acetylgruppen der drei genannten Schleimsäureester füllte ich je 0·15 *g* Diäthylschleimsäure, 0·206 *g* Tetraacetylschleimsäure und 0·266 *g* Diäthylschleimsäuretetraacetat — das sind ungefähr die einer 0·05 normalen Lösung entsprechenden Mengen — in kleine, 50 $cm^3$ fassende Fläschchen, löste in 10 bis 15 $cm^3$ siedendem Alkohol und ließ die Lösungen in einem Thermostaten von 60° diese Temperatur

---

1 Monatshefte für Chemie, *14*, 470 (1893).

2 Beibl., *48*, 720.

annehmen. Hiebei mußte sehr gut geachtet werden, durch Schütteln u. dgl. eine Kristallisation zu vermeiden, da sich diese Lösungen infolge der Schwerlöslichkeit der Ester im unterkühlten Zustande befanden und andrerseits doch beabsichtigt war, in homogenen Lösungen die Verseifungsgeschwindigkeit zu studieren.

Sodann ließ ich eine etwas geringere Menge absolut alkoholischer Natronlauge, die gleichfalls auf 60° vorgewärmt war, zufließen und schüttete der Reihe nach die einzelnen Fläschchen in verschiedenen Zeitintervallen in bereitstehende titrierte, 0·05normale Salzsäure und titrierte mit 0·05normaler Barytlösung zurück, um den zeitlichen Verlauf des Verbrauches an Alkali zu ermitteln.

Es ergab sich, daß sofort bei der Vermischung der Lösungen von Diäthylschleimsäure und Tetraacetylschleimsäure mit alkalischer Natronlauge ein rein weißer, bei Diäthyltetraacetylschleimsäure unter Gelbfärbung der Lösung ein braun gefärbter Niederschlag ausfiel. Zugleich hatten sich bei Tetraacetylschleimsäure sowie bei dem Diäthylschleimsäuretetraacetat sofort nach dem Vermischen mit der alkoholischen Natronlauge reichliche Mengen von Äthylacetat abgeschieden, während ceteris paribus bei der Verseifung von Diäthylschleimsäure Bildung von Äthylacetat nicht nachzuweisen war.

Die Versuchsergebnisse des Studiums des zeitlichen Verbrauches an Natriumhydroxyd bei der Verseifung der drei Schleimsäureester in alkoholischer Lösung sind in den nachfolgenden Tabellen I, II und III wiedergegeben.

Wie aus den mitgeteilten Versuchsergebnissen zu ersehen ist, kann man bei der Tetraacetylschleimsäure den Verlauf der Reaktion des Alkaliverbrauches nach der Neutralisation der beiden Carboxylgruppen zeitlich verfolgen.

Die Diäthylschleimsäure wird innerhalb 2 bis 3 Minuten nahezu vollständig verseift.

Bei dem Diäthylschleimsäuretetraacetat wurden anfangs mit der gleichen Schnelligkeit, wie sie bei der Verseifung der Äthylgruppen in der Diäthylschleimsäure beobachtet wurde, zwei Moleküle NaOH auf ein Mol Ester verbraucht, ebenfalls zur Abspaltung der Äthylgruppen. Sodann erfolgte der Verbrauch

Tabelle I.

**Verseifung von Tetraacetylschleimsäure mit alkoholischer Natronlauge bei 60°.**

| Nummer des Versuches | Zeitdauer $t$ | Zur Zeit $t$ verbrauchte Menge NaOH in Kubikzentimeter 0·05 normaler Lösung | Zur Zeit $t$ für die Verseifung der Acetylgruppen nötige Menge NaOH in Kubikzentimeter 0·05 normaler Lösung : $x$ | $k = \frac{800 \times 2 \cdot 3}{t(a-b)} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)}$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 0·0 | 22·5 | 0·0 | 0 |
| 2 | 2·5 | 25·0 | 2·5 | 0·5500 |
| 3 | 4·1 | 26·0 | 3·5 | 0·477 |
| 4 | 10·0 | 30·2 | 7·7 | 0·492 |
| 5 | 10·4 | 30·1 | 7·6 | 0·466 |
| 6 | 25·8 | 39·2 | 16·7 | 0·506 |
| 7 | 47·3 | 43·3 | 20·8 | 0·482 |
| 8 | 90·8 | $45 \cdot 3_5$ | 22·8 | 0·357 |
| 9 | 140·0 | 48·0 | 25·5 | 0·270 |
| 10 | 179·0 | 50·4 | 27·9 | 0·282 |

Tabelle II.

**Verseifung von Diäthylschleimsäure bei 60°.**

| Nummer des Versuches | Zeitdauer $t$ | Zur Zeit $t$ verbrauchte Menge NaOH in Kubikzentimeter 0·05 normaler Lösung | Für die angewandte Menge 0·15 *g* theoretisch nötige Menge NaOH in Kubikzentimeter 0·05 normaler Lösung |
|---|---|---|---|
| 1 | 0 | 18·7 | |
| 2 | 2·2 | 21·3 | |
| 3 | 2·7 | 22·2 | |
| 4 | 6·5 | 22·4 | 22·5 |
| 5 | 19·0 | 22·6 | |
| 6 | 31·0 | 22·1 | |
| 7 | 70·0 | 22·5 | |

## Tabelle III.

### Verseifung von Tetraacetylschleimsäurediäthylester mit alkoholischer Natronlauge bei 60°.

| Nummer des Versuches | Zeitdauer $t$ des Versuches | Zur Zeit $t$ verbrauchte Menge NaOH in Kubikzentimeter 0·05 normaler Lösung | Zeitdauer $t$ des Versuches nach vollständiger Abspaltung der Diäthylgruppen | Zur Zeit $t$ verbrauchte Menge NaOH zur Verseifung der Acetylgruppen in Kubikzentimeter 0·05 normaler Lösung | $k = \frac{800 \times 2 \cdot 3}{t(a-b)} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0·0 | 17·8 | — | — | — |
| 2 | 2·3 | 21·7 | — | — | — |
| 3 | 3·7 | 24·0 | 0 | 0 | — |
| 4 | 7·8 | 25·9 | 4·1 | 1·9 | 0·330 |
| 5 | 8·0 | 26·7 | 4·3 | 2·7 | 0·370 |
| 6 | 12·0 | 28·5 | 8·3 | 4·5 | 0·341 |
| 7 | 20·9 | 32·4 | 17·1 | 8·4 | 0·346 |
| 8 | 31·7 | 35·2 | 28·0 | 11·2 | 0·310 |
| 9 | 61·3 | 40·6 | 57·6 | 16·6 | 0·281 |
| 10 | 100·0 | 45·8 | 96·3 | 21·8 | 0·286 |
| 11 | 131·5 | 47·4 | 27·8 | 23·4 | 0·255 |
| 12 | 160·0 | 48·0 | 156·3 | 24·0 | 0·224 |

des übrigen Natriumhydroxyds mit einer zeitlich gut meßbaren, der Größenordnung nach gleichen Geschwindigkeit, wie bei der Tetraacetylschleimsäure.

Ich untersuchte nunmehr den sich sofort beim Vermischen ausscheidenden Körper, der bei Tetraacetylschleimsäure und Diäthylschleimsäure rein weiß war.

Beide Körper erwiesen sich in ihren Eigenschaften identisch; sie enthielten keine Acetylgruppen mehr und waren, wie nach Umkristallisieren aus heißem Wasser die Analyse ergab, schleimsaures Natrium.

1. 0·856 *g* Substanz aus Diäthylschleimsäure gaben 0·475 *g* $Na_2SO_4$.
2. 0·756 *g* Substanz aus Tetraacetylschleimsäure gaben 0·418 *g* $Na_2SO_4$.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für schleimsaures Natrium | Gefunden |
|---|---|---|
| 1. Na | 18·1 | 18·0 |
| 2. Na | 18·1 | 17·9 |

Auch das braune Reaktionsprodukt des Diäthylschleimsäuretetraacetats bestand unter gegebenen Bedingungen zum großen Teile aus schleimsaurem Natrium.

Löst man das braune flockige Reaktionsprodukt in nur wenig kochendem Wasser, so scheidet sich beim Erkalten schleimsaures Natrium aus, während die Mutterlauge nach dem Eindampfen einen nicht kristallisationsfähigen Sirup vorstellt.

Jedenfalls verläuft hier parallel mit der Abspaltung der Acetyl- und Äthylgruppen eine Nebenreaktion nebenher. Rasches Arbeiten in recht verdünnter Lösung drängt, wie ich beobachten konnte, diese Nebenreaktion zurück; das Reaktionsprodukt hat dann nur einen leichten bräunlichen Ton und kann schleimsaures Natrium bis zu 65 % gewonnen werden.

Es erfolgt also die Abspaltung der Acetylgruppen in der Tetraacetylschleimsäure sowie der Diäthyltetraacetylschleimsäure neben der Neutralisation der Carboxylgruppen beziehungsweise der Verseifung der Äthylgruppen momentan, ohne daß Alkali für diesen ersteren Vorgang verbraucht wird.

Es erfolgt eben die Abspaltung der Acetylgruppen durch Bildung von Äthylacetat.

Zum quantitativen Nachweis des gebildeten Äthylacetats wurden 0·434 *g* Diäthylschleimsäure und 0·378 *g* Tetraacetylschleimsäure, das sind die 10 $cm^3$ einer 0·1 normalen Lösung entsprechenden Mengen, in 10 bis 15 $cm^3$ absolutem Alkohol gelöst und 30 beziehungsweise 40 $cm^3$ einer zirka 0·2 normalen alkoholischen Natriumhydroxydlösung zugegeben, sofort nach dem Vermischen mit alkoholischer Salzsäurelösung neutralisiert, der gebildete Essigsäureäthylester überdestilliert und durch Aufsaugen und Verseifen in titrierter wässeriger Natronlauge quantitativ bestimmt.

Es ergaben sich folgende Versuchsergebnisse (siehe die Tabelle auf p. 372).

Diese momentane Bildung von etwa drei Viertel der gesamten, den Acetylgruppen entsprechenden Menge Äthylacetat ergibt, daß bei der Verseifung der beiden untersuchten Schleimsäureester der weitere Verbrauch an Natriumhydroxyd, der die Menge von zwei Molen auf ein Mol Ester überschreitet, bedingt ist durch die sekundäre Verseifung des gebildeten Äthylacetats und die Verseifung der Schleimsäureester als solcher innerhalb 2 bis 3 Minuten unter Verbrauch von einem Drittel der theoretischen Menge Natriumhydroxyd eine vollständige ist.

Vergleichsweise studierte ich nun die Verseifung von Äthylacetat unter den gleichen Bedingungen. Je 10 $cm^3$ beziehungsweise 5 $cm^3$ einer 0·2 normalen Äthylacetatlösung wurden in kleinen Fläschchen im Thermostaten von 60° vorgewärmt und mit äquivalenten Mengen einer 0·2 normalen Natriumhydroxydlösung versetzt. Nach verschiedenen Zeitintervallen wurde der Verbrauch des Alkalis titrimetrisch in bekannter Weise festgestellt. Die Versuchsergebnisse geben die Tabellen IV wieder (p. 373).

Die Geschwindigkeiten der Verseifung der Tetraacetylschleimsäure und des Diäthylschleimsäuretetraacetats sind als Geschwindigkeitskonstante bimolekularer Vorgänge in der letzten Spalte der Tabelle I und III mitgeteilt und in der Weise berechnet, daß als Anfang der Reaktion der Punkt angenommen wurde, in dem auf ein Mol Ester zwei Mole NaOH verbraucht

| | Zugegebene Menge Lauge | Dieselbe in Kubikzentimeter 0·05 normaler Lösung | Nach Abspaltung der Äthylgruppe beziehungsweise Neutralisation übrig bleibende Menge NaOH | Dieselbe in Prozenten der zur vollständigen Verseifung nötigen Menge | Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter NaOH in 0·05 normaler Lösung für geb. Äthylacetat | Theoretisch zur vollständigen Verseifung nötigen Menge | Prozent der Esterausbeute |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Tetraäthylschleimsäure | 30·0 | 110·0 | 70·0 | 87·5 | 62·4 | 80·0 | 78·0 |
| | 30·0 | 110·0 | 70·0 | 87·5 | 61·1 | 80·0 | 76·5 |
| | 40·0 | 146·7 | 106·7 | 133·4 | 58·4 | 80·0 | 73·0 |
| Diäthyltetraacetylschleimsäure | 30·0 | 110·0 | 70·0 | 87·5 | 49·0 | 80·0 | 61·3 |
| | 30·0 | 110·0 | 70·0 | 87·5 | 52·0 | 80·0 | 65·6 |

Tabelle IV.

**Verseifung von Essigsäureäthylester in alkoholischer Natronlauge bei 60°.**

I.

| Nummer des Versuches | Zeitdauer $t$ | Zur Zeit $t$ umgesetzte Menge $x$ | Zur Zeit $t$ nicht umgesetzte Menge $a-x$ | $k = \frac{400 . x}{t(a-x)a}$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 0 | 0 | 45·0 | — |
| 2 | 5·3 | 6·3 | 38·7 | 0·614 |
| 3 | 11·3 | 11·4 | 33·6 | 0·601 |
| 4 | 20·0 | 16·8 | 28·5 | 0·596 |
| 5 | 34·2 | 21·5 | 23·5 | 0·523 |
| 6 | 52·0 | 25·7 | 19·3 | 0·512 |

II.

| Nummer des Versuches | Zeitdauer $t$ | Zur Zeit $t$ umgesetzte Menge $x$ | Zur Zeit $t$ nicht umgesetzte Menge $a-x$ | $k = \frac{900 . x}{t(a-x)a}$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 0 | 0·0 | 18·6 | — |
| 2 | 6 | 2·9 | 15·7 | 0·662 |
| 3 | 20·1 | 7·1 | 11·5 | 0·601 |
| 4 | 37·2 | 9·95 | 8·65 | 0·665 |

worden sind, zur Neutralisation der beiden Carboxylgruppen beziehungsweise Verseifung der beiden Äthylgruppen. Es ist die Geschwindigkeit der Verseifung beider Ester kleiner als die Verseifung von Äthylacetat allein unter sonst gleichen Bedingungen.

Es mag dies seinen Grund darin haben, daß nicht die gesamte Menge Äthylacetat, die den Acetylgruppen entspricht, sofort disponibel ist, sondern sich doch wohl allmählich nachbildet.

Wir kommen also zum Resultat, daß die Reaktion bei der Verseifung sowohl des Schleimsäuretetraacetats als auch des Diäthylschleimsäuretetraacetats, abgesehen von der überaus raschen Verseifung der Diäthylgruppen, die ihren Grund, wie im theoretischen Teile auseinandergesetzt wurde, in der Schwerlöslichkeit des gebildeten schleimsauren Natriums hat, in der praktisch momentanen Abspaltung der Acetylgruppen und Bildung von Äthylacetat, das seinerseits sekundär verseift wird, besteht.

Diese Erscheinung ist ganz analog derjenigen, die Henriques bei der Behandlung von Triglyzeriden mit alkoholischer Natronlauge beobachtet hatte. Er hatte beobachtet, daß sich sofort beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Triglyzeriden selbst mit zur vollständigen Verseifung unzureichenden Mengen alkoholischer Kalilauge nahezu quantitativ sich Äthylacetat bildet.

Diese Beobachtungen lassen es wahrscheinlich erscheinen, daß es sich hier um eine allgemeine Eigenschaft aller Stoffe handelt, die acetylierte Hydroxylgruppen enthalten, und ich untersuchte deshalb neben den beiden Estern der Schleimsäure Glykoldiacetat, Mannithexacetat und Triacetin auf ihre Fähigkeit, bei Zugabe verschiedener Mengen alkoholischer Natronlauge Äthylacetat zu bilden.

## II. Die Abhängigkeit der momentanen Bildung von Äthylacetat aus mehrbasischen Estern von der zugegebenen Menge NaOH bei 60°.

Das zu den Versuchen angewandte Mannithexacetat war durch Acetylieren mit Essigsäureanhydrid und etwas Chlorzink

nach der Vorschrift von Franchimont[1] hergestellt und durch Umkristallisieren aus Alkohol bis zum konstanten Schmelzpunkt von 119° gereinigt worden. Das Glyzerintriacetat wurde von Kahlbaum rein vom Siedepunkt 259° bezogen.

Die Darstellung des Glykoldiacetats bereitete einige Schwierigkeiten.

Nach den Literaturangaben[2] wird dieser Ester durch Behandeln von Silberacetat mit Äthylenbromid gewonnen. Da jedoch bei gewöhnlicher Temperatur keine Reaktion eintrat, erwärmte ich in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade. Ich konnte hiebei jedoch kein Glykoldiacetat gewinnen, sondern nur Glyzerin und reichliche Mengen Essigäther, eine Reaktion, welche von besonderer Bedeutung ist wegen der Deutung der folgenden Versuchsergebnisse.

Es gelang nur beim Erhitzen von Silberacetat mit Äthylenbromid allein oder unter Zusatz von absolut trockenem Äther im zugeschmolzenen Rohre auf zirka 120° durch zirka 8 Stunden Glykoldiacetat[3] in guter Ausbeute zu erhalten. Dasselbe kann man auch erreichen, wenn man das Silberacetat durch geschmolzenes Kaliumacetat ersetzt. Nur ist es dann vorteilhaft, eine etwas höhere Erhitzungstemperatur von 140° zu wählen. Durch fraktionierte Destillation konnte das so gewonnene Glykoldiacetat vom konstanten Siedepunkt 187° rein gewonnen werden.

Zum Studium der momentanen Äthylacetatbildung bei den drei besprochenen Estern und den beiden Schleimsäureestern beim Vermischen mit alkoholischer Natronlauge und deren Abhängigkeit von der Menge zugegebenen Natriumhydroxyds verfuhr ich wie folgt. Es wurden in kleine Fläschchen von Tetraacetylschleimsäure, Diäthylschleimsäure und Mannithexacetat so viel eingefüllt, als einer 0·1normalen Lösung entspricht, und in zirka 10 *cm*³ absolutem Alkohol gelöst.

Von Triacetin und Glykoldiacetat wurden je 10 *cm*³ einer stets frisch bereiteten, 0·2- beziehungsweise 0·3normalen

---

[1] Ber. der Deutschen chem. Ges., *12*, 2053 (1879).

[2] Würz, Ann. chim. phys. [3], *55*. 433.

[3] Demole, Liebig's Annalen, *177*, 45.

absolut alkoholischen Lösung in die kleinen, zwischen 20 bis 50 $cm^3$ fassenden, kleinen Fläschchen eingefüllt. Diese Fläschchen wurden nun im Thermostaten von 60° auf diese Temperatur gebracht und verschiedene Mengen — von 0·24 bis 30 $cm^3$ — zirka 0·2normale alkoholische Natronlauge zufließen gelassen. Diese Temperatur wurde gewählt, um für alle untersuchten Ester, die leicht löslichen wie die schwer löslichen, gleiche Versuchsbedingungen (homogene Lösung) zu haben.

Sofort nach dem Vermischen wurde mit alkoholischer Salzsäure neutralisiert und im Wasserbade das gebildete Äthylacetat überdestilliert, in überschüssiger titrierter wässeriger Natronlauge aufgefangen und durch Verseifung dessen Menge bestimmt.

Die Versuchsergebnisse sind in folgenden Tabellen mitgeteilt, in die in letzter Spalte die Ausbeuten an Äthylacetat in Prozenten der den Acetylgruppen entsprechenden Gesamtmenge eingetragen sind.

## Tabelle V.

**Bildung von Essigsäureäthylester aus Tetraacetylschleimsäure bei 60°.**

| Nummer des Versuches | Zeitdauer des Versuches | Zugegebene Menge NaOH in Kubikzentimeter | Dieselbe in Kubikzentimeter 0·05 normaler Lösung | Die zur vollständigen Abspaltung der Acetylgruppen nötige Menge NaOH: in Kubikzentimeter 0·05 normaler Lösung | Die zur vollständigen Abspaltung der Acetylgruppen nötige Menge NaOH: in Prozenten | Ausbeute an Essigsäureäthylester: in Kubikzentimeter 0·05 normaler Lösung | Ausbeute an Essigsäureäthylester: in Prozenten |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0 | 15·0 | 55·0 | 15·0 | 18·7 | 32·9 | 41·1 |
| 2 | 0 | 15·0 | 55·0 | 15·0 | 18·7 | 38·0 | 47·5 |
| 3 | 0 | 12·0 | 44·0 | 4·0 | 5·0 | 21·0 | 26·7 |
| 4 | 0 | 12·0 | 44.0 | 4·0 | 5·0 | 21·4 | 27·3 |
| 5 | 0 | 20·0 | 73·3 | 33·3 | 41·6 | 46·3 | 58·4 |
| 6 | 0 | 20·0 | 73·3 | 33·3 | 41·6 | 50·0 | 63·0 |
| 7 | 0 | 30·0 | 110·0 | 70·0 | 87·5 | 62·0 | 78·0 |
| 8 | 0 | 30·0 | 110·0 | 70·0 | 87·5 | 60·7 | 76·5 |
| 9 | 0 | 40·0 | 146·7 | 106·7 | 133·0 | 58·4 | 73·0 |
| 10 | 5·8 | 12·0 | 44·0 | 4·0 | 5·0 | 54·0 | 64·4 |
| 11 | 12·5 | 12·0 | 44·0 | 4·0 | 5·0 | 51·5 | 67·1 |

## Tabelle VI.

### Bildung von Essigsäureäthylester aus Tetraacetylschleimsäurediäthylester.

| Nummer des Versuches | Zeitdauer des Versuches | Zugegebene Menge NaOH in Kubikzentimeter | Dieselbe in Kubikzentimeter 0·05 normaler Lösung | Zur Verseifung der Acetylgruppen nötige Menge NaOH in Kubikzentimeter 0·05 normaler Lösung | Zur Verseifung der Äthylgruppen nötige Menge NaOH in Kubikzentimeter 0·05 normaler Lösung | Zur Abspaltung der Acetylgruppen verbrauchte Menge NaOH in Prozenten | Zur Abspaltung der Äthylgruppen verbrauchte Menge NaOH in Prozenten | Ausbeute an Essigsäureäthylester in Kubikzentimeter 0·05 normaler Lösung | Ausbeute an Essigsäureäthylester in Prozenten |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0 | 30 | 110·0 | 70 | 40 | 87·5 | 100·0 | 49·0 | 61·3 |
| 2 | 0 | 30 | 110·0 | 70 | 40 | 87·5 | 100·0 | 52·0 | 65·6 |
| 3 | 0 | 15 | 55·0 | 15 | 40 | 18·5 | 100·0 | 44·0 | 55·0 |
| 4 | 0 | 15 | 55·0 | 15 | 40 | 18·5 | 100·0 | 45·0 | 56·9 |
| 5 | 0 | 12 | 44·0 | 4 | 40 | 5·0 | 100·0 | 38·0 | 47·5 |
| 6 | 0 | 10 | 36·7 | 0 | 36·7 | 0·0 | 91·7 | 36·5 | 44·3 |
| 7 | 0 | 5 | 18·35 | 0 | 18·35 | 0·0 | 45·9 | 22·0 | 27·5 |
| 8 | 0 | 5 | 18·35 | 0 | 18·35 | 0·0 | 45·9 | 22·0 | 27·5 |
| 9 | 0 | 2 | 7·34 | 0 | 7·34 | 0·0 | 18·4 | 12·0 | 15·0 |
| 10 | 0 | 2 | 7·34 | 0 | 7·34 | 0·0 | 18·4 | 14·0 | 17·5 |
| 11 | 0 | 1 | 3·67 | 0 | 3·67 | 0·0 | 9·8 | 9·0 | 11·3 |
| 12 | 0 | 1 | 3·67 | 0 | 3·67 | 0·0 | 9·8 | 6·5 | 8·1 |
| 13 | 3 | 30 | 110·0 | 70 | 40 | 87·5 | 100·0 | 71·0 | 89·4 |
| 14 | 10 | 30 | 110·0 | 70 | 40 | 87·5 | 100·0 | 67·0 | 84·4 |
| 15 | 2 | 15 | 55·0 | 15 | 40 | 18·5 | 100·0 | 47·0 | 59·4 |
| 16 | 8 | 15 | 55·0 | 15 | 40 | 18·5 | 100·0 | 52·0 | 65·9 |

Tabelle VII.

**Bildung von Essigsäureäthylester aus Triacetylglyzerin bei 60°.**

| Nummer des Versuches | Zeitdauer des Versuches | Zugegebene Menge NaOH in Kubikzentimeter | Dieselbe in Kubikzentimeter 0·05 normaler Lösung | Zur Verseifung der Acetylgruppen nötige Menge NaOH in Prozenten | Ausbeute an Essigsäureäthylester in Kubikzentimeter 0·05 normaler Lösung | Ausbeute an Essigsäureäthylester in Prozenten |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0 | 30·0 | 110·0 | 94·0 | 100·5 | 83·3 |
| 2 | 0 | 30·0 | 110·0 | 94·0 | 99·1 | 82·6 |
| 3 | 0 | 10·0 | 36·6 | 30·5 | 104·8 | 87·5 |
| 4 | 0 | 10·0 | 36·6 | 30·5 | 100·8 | 84·2 |
| 5 | 0 | 10·0 | 36·6 | 30·5 | 97·0 | 81·2 |
| 6 | 0 | 5·0 | 15·2 | 15·2 | 101·8 | 85·0 |
| 7 | 0 | 5·0 | 15·2 | 15·2 | 103·5 | 86·7 |
| 8 | 0 | 2·0 | 7·5 | 6·1 | 102·6 | 85·8 |
| 9 | 0 | 2·0 | 7·5 | 6·1 | 100·3 | 83·3 |
| 10 | 0 | 1·0 | 3·7 | 3·1 | 111·3 | 94·7 |
| 11 | 0 | 1·0 | 3·7 | 3·1 | 95·0 | 79·1 |
| 12 | 0 | 1·0 | 3·7 | 3·1 | 103·2 | 87·8 |
| 13 | 0 | 0·5 | 1·8 | 1·5 | 87·3 | 72·8 |
| 14 | 0 | 0·5 | 1·8 | 1·5 | 92·0 | 77·1 |
| 15 | 0 | 0·24 | 0·9 | 0·7 | 67·7 | 56·7 |
| 16 | 0 | 0·24 | 0·9 | 0·7 | 68·1 | 56·4 |
| 17 | 3·5 | 10·0 | 36·6 | 30·5 | 95·5 | 79·6 |
| 18 | 8·5 | 10·0 | 36·6 | 30·5 | 88·5 | 73·7 |

## Tabelle VIII.

### Bildung von Essigsäureäthylester aus Mannithexacetat bei 60°.

| Nummer des Versuches | Zeitdauer des Versuches | Zugegebene Menge NaOH in Kubikzentimeter | Dieselbe in Kubikzentimeter 0·05 normaler Lösung | Zur Verseifung der Acetylgruppen nötige Menge NaOH in Prozenten | Ausbeute an Essigsäureäthylester in Kubikzentimeter 0·05 normaler Lösung | Ausbeute an Essigsäureäthylester in Prozenten |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0 | 30·0 | 110·0 | 94·0 | 107·5 | 89·6 |
| 2 | 0 | 30·0 | 110·0 | 94·0 | 104·5 | 87·0 |
| 3 | 0 | 20·0 | 73·2 | 61·0 | 97·5 | 81·4 |
| 4 | 0 | 20·0 | 73·2 | 61·0 | 103·0 | 85·8 |
| 5 | 0 | 10·0 | 36·6 | 30·5 | 95·7 | 80·6 |
| 6 | 0 | 10·0 | 36·6 | 30·5 | 102·0 | 85·0 |
| 7 | 0 | 5·0 | 18·3 | 15·2 | 104·3 | 86·9 |
| 8 | 0 | 5·0 | 18·3 | 15·2 | 106·5 | 88·7 |
| 9 | 0 | 1·0 | 3·7 | 3·1 | 76·0 | 63·3 |
| 10 | 0 | 1·0 | 3·7 | 3·1 | 77·0 | 64·2 |
| 11 | 0 | 0·4 | 1·5 | 1·2 | 31·5 | 26·2 |
| 12 | 0 | 0·4 | 1·5 | 1 | 32·0 | 26·7 |
| 13 | 2 | 0·4 | 1·5 | 1·2 | 73·3 | 61·1 |
| 14 | 4 | 0·4 | 1·5 | 1·2 | 96·1 | 80·9 |
| 15 | 6 | 0·4 | 1·5 | 1·2 | 104·5 | 87·2 |
| 16* | 0 | 0·4 | 1·5 | 1·2 | 28·3 | 23·1 |
| 17* | 0 | 0·4 | 1·5 | 1·2 | 26·5 | 23·2 |

* In Nr. 16 und 17 war die Konzentration von Ester und Natriumhydroxyd nur etwa die Hälfte.



Tabelle IX.

**Bildung von Essigsäureäthylester aus Glykoldiacetat bei 60°.**

| Nummer des Versuches | Zeitdauer des Versuches | Zugegebene Menge KOH in Kubikzentimeter | Dieselbe in Kubikzentimeter 0·05 normaler Lösung | Prozente der zur Verseifung der Acetylgruppen nötigen Menge | Ausbeute an Essigsäureäthylester in Kubikzentimeter 0·05 normaler Lösung | Ausbeute an Essigsäureäthylester in Prozenten |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0 | 20·0 | 70·0 | 58·3 | 110·2 | 91·7 |
| 2 | 0 | 5·0 | 17·5 | 14·6 | 105·0 | 87·5 |
| 3 | 0 | 5·0 | 17·5 | 14·6 | 111·0 | 92·5 |
| 4 | 0 | 2·0 | 7·0 | 5·8 | 112·0 | 93·4 |
| 5 | 0 | 1·0 | 3·5 | 2·9 | 84·5 | 70·4 |
| 6 | 0 | 1·0 | 3·5 | 2·9 | 82·0 | 68·3 |
| 7 | 0 | 0·5 | 1·7 | 1·5 | 73·0 | 60·9 |
| 8 | 0 | 0·5 | 1·7 | 1·5 | 76·0 | 63·3 |
| 9 | 0 | 0·2 | 0·7 | 0·6 | 56·0 | 46·7 |
| 10 | 3 | 0·2 | 0·7 | 0·6 | 85·5 | 71·3 |
| 11 | 6 | 0·2 | 0·7 | 0·6 | 84·5 | 70·4 |
| 12 | 9 | 0·2 | 0·7 | 0·6 | 87·5 | 72·9 |

Um die gewonnenen Versuchsergebnisse anschaulicher zu machen, habe ich dieselben in einem Diagramm vereint, in dem als Abszissen die Menge zugegebener Natronlauge in Prozenten der zur vollständigen Verseifung der Acetylgruppen nötigen Menge, als Ordinaten die Ausbeuten an Äthylacetat eingetragen sind (Fig. 1).

Wir sehen, daß bei Glykoldiacetat, Mannithexacetat und Triacetin die Essigesterausbeute konstant bleibt, ob man eine

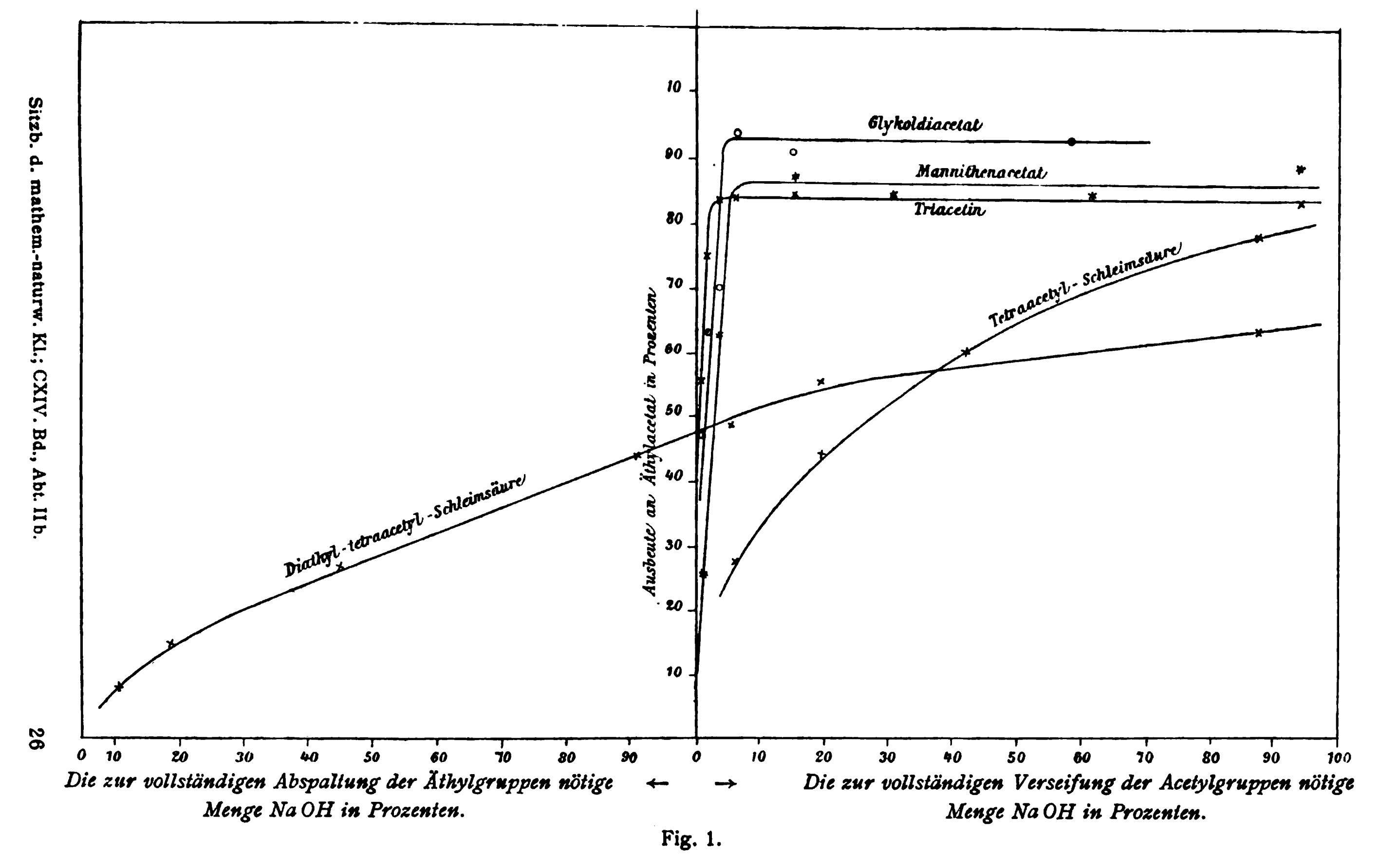



Fig. 1.

Die Abhängigkeit der Ausbeute an Äthylacetat von der Menge Na OH.

große oder kleine Menge alkoholischer Natronlauge zusetzt. Erst bei geringen Zusätzen von Natronlauge, etwa 5%, 3% und 7%, nehmen die Äthylacetatausbeuten, die beim Glykoldiacetat um einige Prozente höher sind als beim Triacetin und Mannithexacetat, rasch mit der Abnahme der Mengen Natriumhydroxyd ab.

Bei der Tetraacetylschleimsäure nehmen die Ausbeuten an Äthylacetat mit der Menge zugesetzter Natronlauge rasch ab, jedoch sind sie immer noch bedeutend höher, als der Menge Natriumhydroxyd äquivalent ist.

Bei der Diäthyltetraacetylschleimsäure, die bei Zusatz größerer Mengen alkoholischer Natronlauge überhaupt geringere Ausbeuten an Äthylacetat gibt, ist die Abnahme der Äthylacetatausbeute mit fallender Menge Natriumhydroxyd viel geringer. Ja, selbst wenn man nur Bruchteile der zur Abspaltung der beiden Äthylgruppen nötigen Menge Natronlauge zugibt, erhält man nicht unbeträchtliche Mengen Äthylacetat (siehe Fig. 1, linkes Feld).

Dieser Umstand gibt uns einen Anhaltspunkt für die Geschwindigkeit dieses Esteraustausches. Die Bildung des Äthylacetats verläuft eben noch viel rascher als die unmeßbar rasch verlaufende Abspaltung der beiden Äthylgruppen.

Die Abspaltung von Äthylacetat in alkoholischer Lösung durch geringe Mengen NaOH schien also eine allgemeine Eigenschaft von Stoffen zu sein, die zwei oder mehrere acetylierte Hydroxylgruppen enthielten. Es schien nun nicht unwahrscheinlich, daß auch Ester einwertiger, höher molekularer Alkohole unter gegebenen Bedingungen in die Ester der niedriger molekularen Alkohole, z. B. Amylacetat, durch alkoholische Natronlauge in Äthylacetat und Amylalkohol übergehen würden. Ein Vorversuch machte dies auch wahrscheinlich.

Durch einen Nullversuch wurde aus 10 $cm^3$ einer 0·6-normalen äthylalkoholischen Amylacetatlösung die bei Wasserbadtemperatur übergehende Estermenge ermittelt. Nach Zugabe verschiedener Mengen alkoholischer Natriumhydroxydlösung nahm die übergehende Menge Ester infolge der Bildung des leicht flüchtigen Äthylacetats bedeutend zu, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist.

| Zugegebene Menge NaOH | Dieselbe in Kubikzentimeter 0·05 normaler Lösung | Die zur vollständigen Verseifung nötige Menge NaOH in Prozenten | Ausbeute an Äthylacetat | |
|---|---|---|---|---|
| | | | in Kubikzentimeter 0·05 normaler Lösung | in Prozenten |
| 0 | 0 | 0 | 54·0 | 45·0 |
| 0 | 0 | 0 | 64·0 | 53·3 |
| 2 | 7·5 | 6·1 | 91·0 | 75·8 |
| 10 | 36·6 | 30·5 | 110·5 | 92·1 |
| 30 | 110 | 94·0 | 110·5 | 92·1 |

Die im Diagramm eingezeichneten Versuchsergebnisse sind alle solche, bei denen die Wirkung der Natronlauge sofort nach dem Vermischen durch Neutralisation mit alkoholischer Salzsäure aufgehoben wurde.

Wartet man jedoch bei den Versuchen, bei denen nur kleine Mengen Natriumhydroxyd zur Verwendung kamen und die Ausbeute an Äthylacetat sofort nach dem Vermischen nur gering war, nur wenige Minuten, so wird die Esterausbeute ganz enorm gesteigert (siehe Tabelle VIII, Versuch 13, 14 und 15; Tabelle IX, Versuch 10, 11 und 12). Sind jedoch von vornherein größere Mengen Natronlauge zugegeben worden, dann nimmt die Äthylacetatausbeute meist ab, wahrscheinlich infolge sekundärer Verseifung des Äthylacetats (siehe Tabelle V, Versuch 10 und 11; Tabelle VIII, Versuch 17 und 18), nur bei Diäthyltetraacetylschleimsäure bemerken wir auch hier eine Zunahme der Äthylacetatausbeute mit der Zeit (siehe Tabelle VI, Versuch 13 und 14).

Alle diese Beobachtungen machen es wahrscheinlich, daß die Ester mehrwertiger Alkohole und höher molekularer Alkohole sich in alkoholischer Lösung zum allergrößten Teile in den einfachen Ester des als Lösungsmittel fungierenden Alkohols umzusetzen trachten, welcher Vorgang durch Natriumhydroxyd katalytisch ungeheuer beschleunigt wird. Es war nun von Interesse, die durch katalytische Wirkung kleiner Mengen Natriumhydroxyd bewirkte Bildung von Äthylacetat

quantitativ zu verfolgen. Die am Triacetin bei 25° in dieser Hinsicht gemachten Versuche werden im nächsten Abschnitt mitgeteilt werden.

Hier sei nur kurz der Versuche Erwähnung getan, aus Glykoldiacetat in äthylalkoholischer Lösung bei 60° Äthylacetat ohne Zugabe von Natriumhydroxyd abzuspalten. Je 10 $cm^3$ 0·3 normaler Glykoldiacetatlösung in absolutem Alkohol wurden im Thermostaten von 60° durch verschiedene Zeiten stehen gelassen und im Wasserbad eventuell gebildetes Äthylacetat überdestilliert. Folgende Tabelle gibt die Versuchsergebnisse wieder.

Tabelle X.

**Versuche der Abspaltung von Äthylacetat aus Glykoldiacetat ohne Zusatz von NaOH bei 25°.**

| Nummer | Zeit in Stunden | Esterausbeute | |
|---|---|---|---|
| | | in Kubikzentimeter 0·05 normaler Lösung | in Prozenten |
| 1 | 0 | 7·0 | 5·8 |
| 2 | 3 | 35·5 | 29·6 |
| 3 | 5 | 32·5 | 27·1 |
| 4 | 6 | 82·5 | 68·7 |
| 5 | 21 | 48·5 | 41·4 |
| 6 | 30 | 8·0 | 6·7 |
| 7 | 54 | 8·0 | 6·7 |

Wir sehen hier, daß die Essigesterausbeute in keinem Zusammenhange steht mit der Zeitdauer der Versuche. Ganz kurz dauernde Versuche gaben nahezu 70% Ausbeute, während lange dauernde Versuche nur ganz geringe Ausbeuten von 7% ergaben, die auch teilweise durch mitgerissenes Glykoldiacetat bedingt sein können.

Die starken Verschiedenheiten dürften ihren Grund in einer verschieden starken katalytischen Wirkung der Glaswände haben, die ihrerseits durch Alkaligehalt des Glases bedingt sein dürfte.

Zum Schlusse dieses Abschnittes seien noch Versuche über den zeitlichen Verlauf des Verbrauches des Alkalis beim Versetzen einer 0·2normalen Triacetinlösung mit einer äquimolekularen Menge alkoholischer Natronlauge bei 60° mitgeteilt.

Tabelle XI.

**Verseifung von Triacetin mit alkoholischer Natronlauge bei 60°.**

| Nummer des Versuches | Zeitdauer $t$ | Zur Zeit $t$ umgesetzte Menge in Kubikzentimeter 0·05normaler Lösung $x$ | Zur Zeit $t$ nicht umgesetzte Menge $a-x$ | $k = \frac{1200.x}{(a-x)a.t}$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 0 | 0 | 57·2 | — |
| 2 | 3·2 | 6·7 | 50·5 | 0·870 |
| 3 | 7·3 | 14·2 | 43·0 | 0·949 |
| 4 | 19·9 | 24·8 | 32·4 | 0·811 |
| 5 | 43·5 | 38·2 | 19·0 | 0·972 |
| 6 | 62·3 | 41·9 | 15·3 | 0·922 |
| 7 | 11·6 | 45·3 | 11·9 | 0·873 |
| 8 | 129 | 47·3 | 9·9 | 0·777 |
| 9 | 156·5 | 49·1 | 8·1 | 0·815 |
| 10 | 229 | 51·3 | 5·9 | 0·778 |

Nach früher Gesagtem ließ sich erwarten, daß die Konstante der Verseifungsgeschwindigkeit, für eine bimolekulare Reaktion berechnet, die gleiche sein würde wie bei Verseifung reinen Äthylacetats, da sich ja nach mitgeteilten Versuchen sofort beim Vermischen einer alkoholischen Triacetinlösung

mit alkoholischer Natronlauge bis zu 90% Äthylacetat bildet. Es zeigte sich jedoch, daß die Konstante viel höher ist und gegen Ende der Reaktion etwas abnimmt.

## III. Die katalytische Abspaltung von Äthylacetat aus Triacetin durch geringe Mengen NaOH bei 25°.

Um den zeitlichen Verlauf der Abspaltung von Äthylacetat aus äthylalkoholischer Lösung durch Vermittlung kleiner Mengen NaOH als Katalysator und die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Menge des Katalysators zu studieren, versetzte ich in kleinen Fläschchen je 10 *cm³* einer 0·2normalen, im Thermostaten auf 25° vorgewärmten äthylalkoholischen Triacetinlösung der Reihe nach mit 1, 0·5, 0·2 und 0·1 *cm³* einer 0·175normalen alkoholischen Natriumhydroxydlösung, die gleichfalls die Temperatur von 25° besaß, und ermittelte in der früher angegebenen Weise in verschiedenen Zeitintervallen die gebildete Menge Äthylacetat.

Die folgende Tabelle gibt die Versuchsergebnisse wieder.

Tabelle XII.

**Die Abspaltung von Äthylacetat aus Triacetin in äthylalkoholischer Lösung durch verschiedene geringe Mengen NaOH bei 25°.**

| Nummer | Zeit in Minuten | Essigsäureäthylesterausbeute | |
|---|---|---|---|
| | | in Kubikzentimeter 0·05 normaler Lösung | in Prozenten |
| **1. Menge NaOH: 0·2 *cm³* = 0·58%.** | | | |
| 1 | 0 | 11·5 | 9·6 |
| 2 | 1·5 | 20·0 | 25·0 |
| 3 | 2·5 | 39·0 | 32·5 |
| 4 | 3·0 | 43·0 | 35·0 |
| 5 | 5·5 | 56·5 | 47·1 |

| Nummer | Zeit in Minuten | Essigsäureäthylester-ausbeute in Kubikzentimeter 0·05 normaler Lösung | Essigsäureäthylester-ausbeute in Prozenten |
|---|---|---|---|
| 6 | 9·0 | 65·0 | 54·2 |
| 7 | 12·5 | 78·0 | 65·0 |
| 8 | 14·5 | 82·0 | 68·3 |
| 9 | 18·0 | 88·0 | 73·3 |
| 10 | 22·5 | 89·5 | 75·0 |
| 11 | 24·8 | 94·0 | 78·0 |
| 12 | 30·4 | 99·5 | 82·9 |
| 13 | 44·5 | 106·0 | 88·3 |
| 14 | 53·2 | 109·0 | 90·8 |
| 15 | 127·0 | 112·5 | 93·7 |
| 16 | 840·0 | 109·0 | 90·8 |
| **2. Menge NaOH: 1·0 *cm³* = 2·94%.** | | | |
| 1 | 0 | 31·0 | 25·8 |
| 2 | 1·2 | 58·0 | 48·3 |
| 3 | 3·5 | 106·0 | 88·3 |
| 4 | 5·0 | 109·0 | 90·8 |
| **3. Menge NaOH: 0·5 *cm³* = 1·46%.** | | | |
| 1 | 1·5 | 49·0 | 40·8 |
| 2 | 2·7 | 59·5 | 49·6 |
| 3 | 3·5 | 73·0 | 60·8 |
| 4 | 5·5 | 78·0 | 65·0 |
| 5 | 7·0 | 86·0 | 71·7 |
| 6 | 10·5 | 92·0 | 76·5 |
| 7 | 13·3 | 97·5 | 81·2 |
| 8 | 18·5 | 104·0 | 86·7 |
| 9 | 29·5 | 110·0 | 91·7 |

| Nummer | Zeit in Minuten | Essigsäureäthylester-ausbeute | |
|---|---|---|---|
| | | in Kubikzentimeter 0·05 normaler Lösung | in Prozenten |
| **4. Menge NaOH: 0·1 *cm*³ = 0·29%.** | | | |
| 1 | 5 | 34·0 | 28·2 |
| 2 | 10 | 46·0 | 38·3 |
| 3 | 21 | 65·5 | 55·0 |
| 4 | 35 | 81·0 | 67·5 |
| 5 | 57 | 90·0 | 75·8 |

Ein anschauliches Bild der Versuchsresultate gibt umstehendes Diagramm, in dem als Abszissen die Zeiten in Minuten, als Ordinaten die Ausbeuten an Äthylacetat eingetragen sind (Fig. 2).

Man sieht ganz deutlich, daß die Abspaltung von Äthylacetat um so schneller erfolgt, je größer die Menge zugesetzten Natriumhydroxyds ist. Bei einem Zusatz von 3% ist die Reaktion kaum mehr verfolgbar.

Diese beobachtete Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Menge NaOH charakterisiert den Vorgang als einen typisch katalytischen.

Vergleichsweise studierte ich noch in gleicher Weise die Abspaltung von Methylacetat aus Triacetin in methylalkoholischer Lösung, indem gleichfalls bei 25° zu je 10 *cm*³ einer 0·2 normalen methylalkoholischen Lösung 0·2 *cm*³ einer 0·175-normalen methylalkoholischen Natriumhydroxydlösung gegeben wurden und in einzelnen Zeitintervallen die gebildeten Methylacetatmengen bestimmt wurden.

Aus den in umstehender Tabelle XIII mitgeteilten Versuchsergebnissen ist, wie es das beigefügte Diagramm (Fig. 3) anschaulich macht, zu ersehen, daß die Abspaltung von Methylacetat ceteris paribus rascher erfolgt als die von Äthylacetat aus demselben Ester, Triacetin.

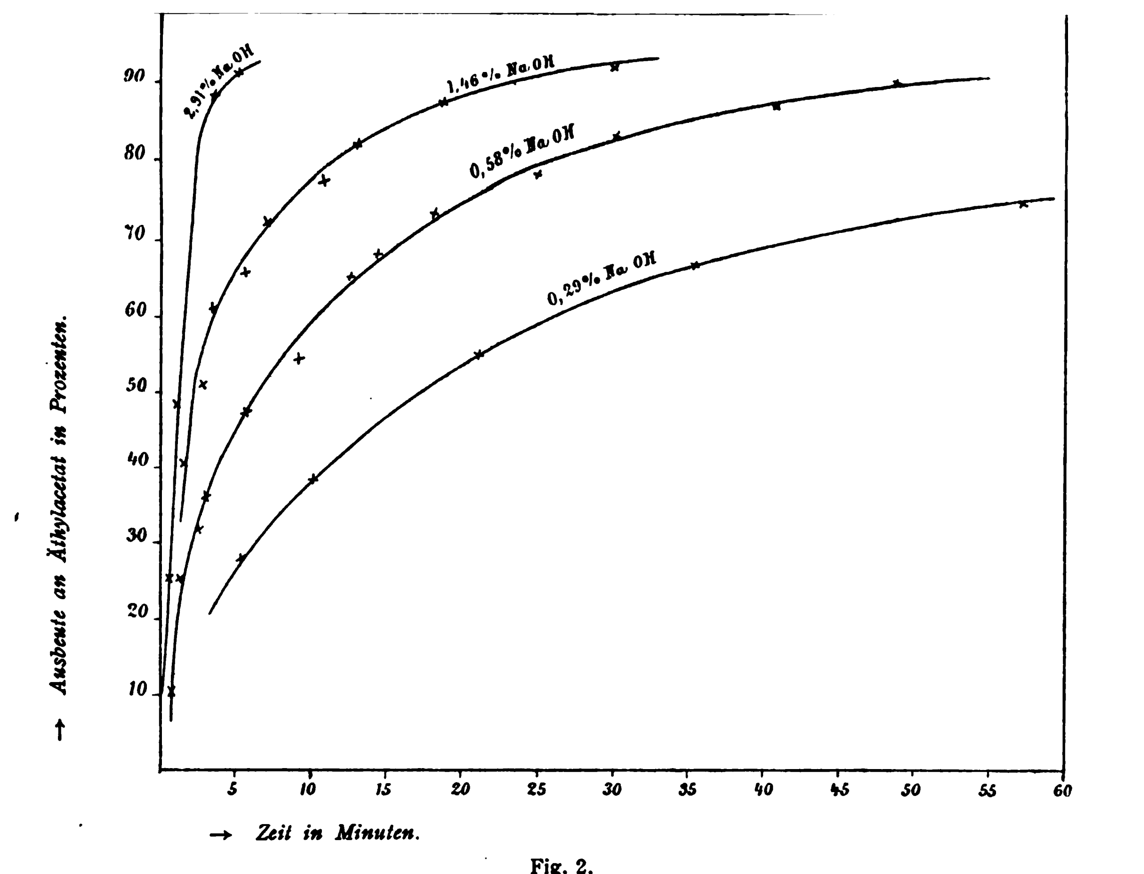



Fig. 2.

Abhängigkeit der Äthylacetatausbeute aus Triacetin von der Zeit bei Zusatz verschiedener geringer Mengen NaOH.

Je 10 $cm^3$ einer 0·3normalen äthylalkoholischen Glykoldiacetatlösung wurden mit 0·2 $cm^3$ 0·175normaler alkoholischer Natronlauge versetzt bei 25° und in verschiedenen Zeitintervallen die Menge des gebildeten Äthylacetats bestimmt.

Die Versuchsergebnisse sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt und im Diagramm Fig. 3 vergleichsweise eingezeichnet.

Über weitere einschlägige stöchiometrische Beziehungen sind Versuche im Gange, über die ich nächstens berichten zu können hoffe.

Tabelle XIII.

**Die Abspaltung von Methylacetat aus Triacetin in methylalkoholischer Lösung durch geringe Mengen NaOH (0·58%) bei 25°.**

| Nummer | Zeitdauer in Minuten | Ausbeute an Äthylacetat | |
|---|---|---|---|
| | | in Kubikzentimeter 0·05 normaler Lösung | in Prozenten |
| 1 | 0·0 | 8·5 | 7·5 |
| 2 | 0·0 | 9·0 | |
| 3 | 1·5 | 22·0 | 17·5 |
| 4 | 3·0 | 41·0 | 34·2 |
| 5 | 5·5 | 58·0 | 48·3 |
| 6 | 7·0 | 68·3 | 56·9 |
| 7 | 9·8 | 79·5 | 66·2 |
| 8 | 13·5 | 92·6 | 77·2 |
| 9 | 19·5 | 100·0 | 83·3 |
| 10 | 28·0 | 104·5 | 87·1 |
| 11 | 36·5 | 106·2 | 88·3 |
| 12 | 53·0 | 108·7 | 90·1 |

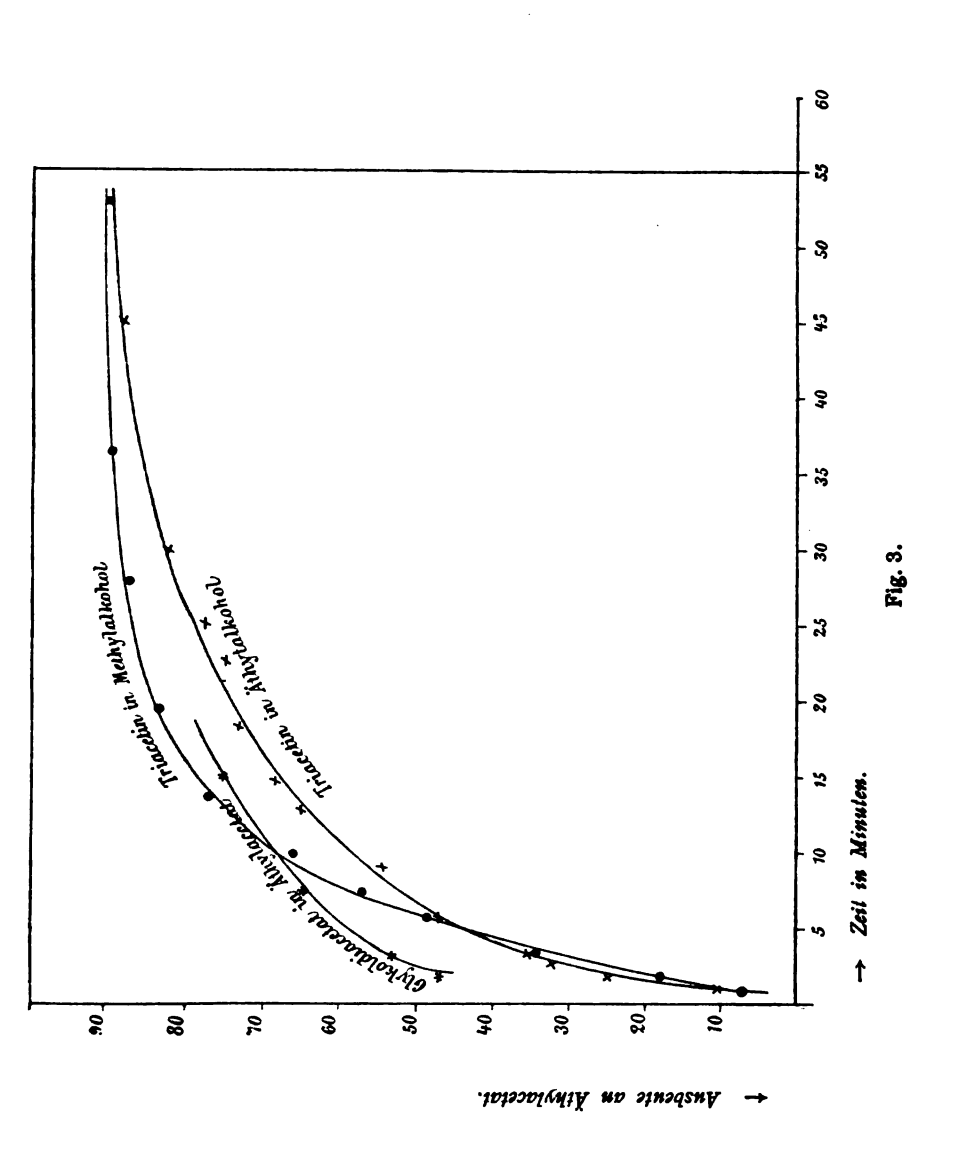

Triacetin in Methylalkohol
Triacetin in Äthylalkohol
Glykoldiacetat
Ausbeute an Äthylacetat.
Zeit in Minuten.
5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60
10 20 30 40 50 60 70 80 90

Fig. 3.

## Tabelle XIV.

**Die Abspaltung von Äthylacetat aus Glykoldiacetat in äthylalkoholischer Lösung durch geringe Mengen NaOH (0·58%).**

| Nummer | Zeitdauer in Minuten | Ausbeute an Äthylacetat | |
|---|---|---|---|
| | | in Kubikzentimeter 0·05 normaler Lösung | in Prozenten |
| 1 | 1·5 | 56·0 | 46·7 |
| 2 | 3·0 | 64·0 | 53·3 |
| 3 | 7·5 | 78·0 | 65·0 |
| 4 | 15·0 | 91·0 | 75·8 |
| 5 | 20·0 | 99·0 | 82·5 |

# SITZUNGSBERICHTE

DER

# KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

---

**MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE.**

---

CXIV. BAND. V. HEFT.

---

**ABTEILUNG II b.**

**ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.**

# Ein Oxydationsprodukt der Homooxysalicylsäure

von

W. Duregger.

Aus dem chemischen Institut der Universität Innsbruck.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. April 1905.)

Über Anregung Prof. Dr. Brunner's unternahm ich es, ein von ihm hergestelltes, aber noch nicht näher untersuchtes Oxydationsprodukt der Homooxysalicylsäure einer eingehenden Untersuchung zu unterziehen.

Der Genannte erhielt dieses Oxydationsprodukt, als er seinerzeit die von ihm dargestellte Homooxysalicylsäure in eine Chinonsäure überzuführen suchte, bei der Einwirkung von Braunstein auf eine kalt gehaltene Lösung derselben in konzentrierter Schwefelsäure. Die Eigenschaften dieses Produktes ließen ihn erkennen, daß keine Chinonsäure sondern ein unter Kondensation entstandenes Oxydationsprodukt vorliege, das nach der Sublimation bei der Elementaranalyse eine der Formel $C_8H_5O_3$ respektive $C_{16}H_{10}O_6$ entsprechende prozentische Zusammensetzung hatte.

Um nun die Eigenschaften dieses Produktes kennen zu lernen, seine Zusammensetzung sicher festzustellen und womöglich dessen Konstitution zu erschließen, stellte ich eine größere Menge dieses Oxydationsproduktes her. Dazu mußte ich zunächst durch Oxydation des käuflichen Orthotoluidins nach der von R. Nietzki[1] ausgearbeiteten Methode Toluhydrochinon darstellen, hierauf durch Einführen der Carboxylgruppe

[1] Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, X, 1935 und 2005; XI, 1102; XIX, 1467.

nach der Methode von C. Senhofer und K. Brunner[1] die nötige Menge Homooxysalicylsäure gewinnen. Die gereinigte Säure löste ich in der Menge von je 10 *g* in 30 *cm*³ konzentrierter Schwefelsäure durch flüchtiges Erwärmen auf dem Wasserbade, goß die erkaltete Lösung in eine von außen mit Eiswasser gekühlte Reibschale und trug 8 *g* gepulverten Braunstein in kleinen Mengen ein. Die dickflüssige Masse spülte ich mit Eiswasser in ein Becherglas, ließ absitzen und filtrierte. Den Rückstand behandelte ich zur Beseitigung des überschüssigen Braunsteins mit 10 *g* Oxalsäure und verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade. Das gewonnene Rohprodukt war, je nachdem ich den Braunstein in kürzerer oder in längerer Zeit in die Lösung eintrug und auf dieselbe einwirken ließ, mehr gelbbraun oder kaffeebraun. Bei der Reinigung durch Sublimation, die ich im Kohlensäurestrom vornahm, erhielt ich das eine Mal eine ziemliche Menge gelber, schöner Kristalle, das andere Mal wieder fast nichts. Dies ließ darauf schließen, daß das Rohprodukt, welches ich durch mehrere Oxydationen gewonnen, sehr ungleich reich an dem gewünschten Produkt war und daß die Ausbeute von der Zeitdauer der Oxydation abhing. Nachdem die Reinigung durch Sublimation sehr zeitraubend und mit Verlusten verbunden war, suchte ich nach Lösungsmitteln, um das Rohprodukt daraus umzukristallisieren.

In Äther, Alkohol, Chloroform, Benzol, Petroleumäther, Schwefelkohlenstoff und Wasser erwies sich das Produkt so gut wie unlöslich. Löslich war es dagegen in Phenol, Kresol, Nitrobenzol, Anilin, Naphtalin, in konzentrierter Schwefelsäure und in Kali- und Natronlauge. Zuerst versuchte ich nun das Umkristallisieren mit Phenol. Aus der von den Braunsteinrückständen heiß abfiltrierten Phenollösung wurde der Körper durch Alkohol und Wasser gefällt. Dabei fiel das Produkt immer als braunes, kleinkristallinisches Pulver aus. Besser schien sich das Anilin als Lösungsmittel zu bewähren, da sich aus der Anilinlösung beim Erkalten schöne Kristalle abschieden, die dann von dem noch viele Verunreinigungen gelöst enthaltenden Anilin abfiltriert werden konnten. Die Kristalle

[1] Monatshefte für Chemie, II, 458.

wurden dann zuerst mit kaltem Anilin und hierauf mit Salzsäure und heißem Wasser gewaschen.

Da die Verluste beim Umkristallisieren aus Anilin gering waren, war es möglich, den Einfluß der Zeitdauer der Oxydation auf die Ausbeute an gelbem Produkt zu beurteilen. Es stellte sich heraus, daß sich die Ausbeute bei kürzerer Oxydationsdauer bedeutend verbesserte. Ich trug nun die Braunsteinmenge unter guter Kühlung in zirka 15 Minuten in die Lösung ein, wobei dann immer ein dicker grüner Brei entstand, der erst in Eiswasser gelbbraun wurde. Im übrigen hielt ich mich streng an das früher angegebene Verfahren. Ich erhielt auf diese Weise von 10 *g* Homooxysalicylsäure zirka 4 *g* reines

## Oxydationsprodukt.

Wie schon früher erwähnt, sublimiert der Körper in schönen gelben Kristallen, deren manche bis zu 1 *cm* Länge erreichten. Auch Zwillingskristalle von nicht unbeträchtlicher Größe erhielt ich neben prismatischen Nadeln. Sie zeigten im auffallenden Lichte grün- und rotfluoreszierende Flächen. Beim Umkristallisieren aus Anilin erhielt das Produkt stets einen goldigen Schimmer. Die Lösung des Körpers in konzentrierter Schwefelsäure ist im auffallenden Lichte grün, im durchfallenden gelb. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt ungefähr bei 360°, er sublimiert jedoch schon bei 250°. Die Verbrennungsanalysen des sublimierten Körpers ergaben:

I. 0·2645 *g* Substanz gaben 0·6257 *g* Kohlendioxyd und 0·0799 *g* Wasser.
II. 0·2741 *g* Substanz gaben 0·6488 *g* Kohlendioxyd und 0·0830 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_8H_5O_3$ |
|---|---|---|---|
| | I | II | |
| C | 64·52 | 64·56 | 64·43 |
| H | 3·35 | 3·36 | 3·36 |

Die Analyse des aus Anilin kristallisierten Körpers ergab:

0·2600 *g* Substanz gaben 0·6139 *g* Kohlendioxyd und 0·0791 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_8H_5O_3$ |
|---|---|---|
| C ......... | 64·38 | 64·43 |
| H ......... | 3·38 | 3·36 |

Das Molekulargewicht des Körpers bestimmte ich durch die Siedepunktserhöhung des Phenols, da eine Verbindung desselben mit Phenol sich nicht bildete.

Konstante für Phenol = 30·4.

| Menge des Phenols | Gewicht der Substanz | Beobachtete Temperatur-erhöhung | Gefundenes Molekular-gewicht | Berechnet für $C_{16}H_{10}O_6$ |
|---|---|---|---|---|
| 20·50 | 0·4020 | 0·193 | 308·8 | 298 |
| 13·95 | 0·2300 | 0·140 | 357 | 298 |

Wegen der Schwierigkeit des Arbeitens mit dem so hoch siedenden Lösungsmittel und der geringen Löslichkeit des Körpers (in 10 *g* Phenol lösten sich nur zirka 0·16 *g*) erhielt ich keine gut untereinander übereinstimmenden Zahlen. Nach der aus den Analysendaten berechneten Formel war das Molekulargewicht 298 oder 596 zu erwarten. Es ist nun wohl kein Zweifel, daß es 298 ist und der Körper die empirische Formel $C_{16}H_{10}O_6$ hat.

Um nun den dem Oxydationsprodukt zu Grunde liegenden

**Kohlenwasserstoff**

zu isolieren und zu erkennen, versuchte ich, dasselbe zu reduzieren. Ein Versuch mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor im Einschmelzrohre verlief resultatlos. Dagegen erhielt ich durch Zinkstaubdestillationen, welche ich erst im Verbrennungsrohre, dann in Retorten ausführte, eine erst farblose, gegen Ende der Destillation rotgelb gefärbte Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten Kristalle ausschieden. Die Menge des gewonnenen Produktes war zu gering, um es fraktioniert zu destillieren. Ich suchte deshalb den Kohlenwasserstoff durch Aufstreichen

auf Tonplatten vom flüssigen Teile zu befreien, unterwarf ihn nochmals der Destillation mit Zinkstaub, trug ihn wieder auf Ton auf und destillierte im Dampfstrom. Dadurch erhielt ich ihn in rein weißen Schuppen, die in dickerer Schichte einen Stich ins Grünliche zeigten. Er schmilzt unscharf bei 79°. Von 15 bis 20 *g* meines Oxydationsproduktes erhielt ich zirka 1 bis 1·2 *g* reinen Kohlenwasserstoff.

Bevor ich die Verbrennungsanalyse ausführte, bestimmte ich das Molekulargewicht durch die Gefrierpunktserniedrigung des Eisessigs.

Konstante des Eisessigs = 39.

| Menge des Eisessigs | Gewicht der Substanz | Beobachtete Temperatur-erniedrigung | Gefundenes Molekular-gewicht | Berechnet für $C_{15}H_{14}$ |
|---|---|---|---|---|
| 20·39 | 0·2741 | 0·296 | 177 | |
| 20·39 | 0·4844 | 0·504 | 186 | 194 |
| 20·33 | 0·3049 | 0·347 | 168 | |
| 20·33 | 0·4405 | 0·488 | 192 | |

Die Verbrennungsanalysen des Kohlenwasserstoffs gaben erst bei der Verbrennung im Bajonettrohr ein brauchbares Resultat.

I. 0·1867 *g* Substanz gaben 0·6347 *g* Kohlendioxyd und 0·1234 *g* Wasser.

II. 0·1928 *g* Substanz gaben — Kohlendioxyd und 0·1277 *g* Wasser. Die Kohlensäurebestimmung war durch Zerbrechen der Absorptionsröhre mißglückt.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für | |
|---|---|---|---|---|
| | I | II | $C_{15}H_{14}$ | $C_{16}H_{14}$ |
| C | 92·72 | — | 92·72 | 93·20 |
| H | 7·34 | 7·36 | 7·28 | 6·80 |

Die Analysenresultate weisen, wie obige Zusammenstellung ergibt, auf einen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{15}H_{14}$ hin, aber nicht auf einen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{16}H_{14}$,

der bei der Formel $C_{16}H_{10}O_6$, die dem der Zinkstaubdestillation unterworfenen Produkt zukommt, zunächst zu erwarten wäre.

Als ich den Kohlenwasserstoff in Eisessiglösung mit Natriumbichromat oxydierte, erhielt ich durch Fällung mit Wasser ein gelbes Produkt, das, aus Alkohol umkristallisiert, gelbe mikroskopische Nadeln darstellte und nach dem Sublimieren gelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 320° bildete. Sie lösen sich in Natriumcarbonat und in Laugen und werden daraus durch Säuren wieder gefällt. Bei der Destillation mit Calciumoxyd erhielt ich ein rötlich gefärbtes, flüssiges Produkt, zu dessen Reinigung und etwaiger Identifizierung leider das Material vorläufig nicht ausreichte.

## Fluorenonderivat.

Da somit bei der Zinkstaubdestillation keine glatte Reduktion erfolgte, wurde nun versucht, in Lösungen mit Reduktionsmitteln ein faßbares Produkt zu erreichen. Versuche, das Oxydationsprodukt in saurer Lösung zu reduzieren, blieben erfolglos, hingegen erhielt ich durch Kochen mit Zinkstaub in alkalischer Lösung ein Produkt, das sich durch seine Löslichkeit in Alkohol und durch das Verhalten der alkoholischen Lösung zu Eisenchlorid wesentlich von dem Ausgangsprodukt unterschied.

Zur Durchführung dieser Reaktion habe ich je 1 *g* des Oxydationsproduktes und zirka 200 $cm^3$ Wasser in einem Kolben zum Sieden erhitzt und in die heiße Mischung kleine Stückchen Ätzkali eingetragen, bis nach wiederholtem Aufkochen fast vollständige Lösung eingetreten war. Dann fügte ich nach und nach 3 *g* Zinkstaub zu, erhielt noch einige Zeit im Sieden, filtrierte und ließ das Filtrat in verdünnte Salzsäure fließen. Hiebei fiel ein flockiger grüngelber Niederschlag aus, der nach dem Erkalten auf einem Filter gesammelt und nach dem Auswaschen mit Weingeist gekocht wurde. Die heiß filtrierte Lösung schied auf Zusatz von warmem Wasser und etwas schwefeliger Säure, die zugefügt wurde, um eine durch den Luftsauerstoff eintretende Braunfärbung zu verhindern, beim langsamen Erkalten gelbe bis hellbraune Nadeln ab, die allerdings den gleichen goldigen Schimmer wie das aus Anilin

kristallisierte Ausgangsprodukt zeigten, jedoch sich durch die Löslichkeit in Alkohol wesentlich davon unterschieden.

Außer in Alkohol löst sich das Produkt noch in heißem Eisessig; in Äther ist es nur wenig, in Wasser nicht löslich. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist gelb und zeigt nur schwache Fluoreszenz. Der Schmelzpunkt liegt oberhalb 300°.

Die Elementaranalyse des zweimal aus Weingeist umkristallisierten Produktes ergab:

I. 0·3083 *g* Substanz gaben 0·7456 *g* Kohlendioxyd und 0·1237 *g* Wasser.
II. 0·2459 *g* Substanz gaben 0·5972 *g* Kohlendioxyd und 0·0989 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_{15}H_{12}O_5$ |
|---|---|---|---|
| | I | II | |
| C | 65·95 | 66·23 | 66·17 |
| H | 4·45 | 4·47 | 4·41 |

Es hatte sich aber schon beim Kochen mit Kalilauge, denn die Anwendung von Zinkstaub war, wie ich später erkannte, zur Gewinnung dieses Produktes nur vorteilhaft, aber nicht notwendig, durch Abspaltung von Kohlensäure, die auch beim Ansäuern der alkalischen Lösung in größerer Menge auftrat, aus dem Körper der Formel $C_{16}H_{10}O_6$ nach der Gleichung

$$C_{16}H_{10}O_6 + H_2O = C_{15}H_{12}O_5 + CO_2$$

der Körper $C_{15}H_{12}O_5$ gebildet. Er gibt, der Zinkstaubdestillation unterworfen, einen Kohlenwasserstoff, welcher dem von mir aus der Verbindung $C_{16}H_{10}O_6$ isolierten vollständig gleicht und bei gleicher Reinigung auch den gleichen Schmelzpunkt hat.

Die Lösung des Körpers in Lauge gibt mit Essigsäureanhydrid bei mäßigem Erwärmen ein

### Acetylprodukt.

Dasselbe erhielt ich auch durch Kochen mit Essigsäureanhydrid. Es bildet dünne, lange Nadeln von rein weißer Farbe, welche sich beim Absaugen wollartig verfilzen. Zur vollständigen Reinigung kristallisierte ich es noch aus Eisessig

um. Sein Schmelzpunkt lag so wie der des Körpers $C_{15}H_{12}O_5$ über 300°. Die Acetylzahl bestimmte ich nach der Methode von Wenzel. Zur Verseifung mußte konzentrierte Schwefelsäure verwendet werden.

I. Für 0·2766 *g* Substanz wurden 26·8 *cm*³ $^1/_{10}$ normale Lauge verbraucht.
II. Für 0·2058 *g* Substanz wurden 18·03 *cm*³ $^1/_{10}$ normaler Lauge verbraucht.

In 100 Teilen:

| | Gefunden I | Gefunden II | Berechnet für $C_{15}H_8O_5(C_2H_3O)_4$ |
|---|---|---|---|
| $(C_2H_3O)$ | 41·66 | 37·66 | 38·75 |

Wie schon erwähnt, bräunte sich die Lösung der Verbindung $C_{15}H_{12}O_5$, namentlich solange sie alkalisch war, an der Luft, was auf leichte Oxydierbarbeit schließen ließ. Beim Versetzen der alkoholischen oder der Eisessiglösung mit wässeriger Eisenchlorid- oder Kaliumbichromatlösung entstand rasch eine weinrote Färbung und nach einiger Zeit ein blutroter Niederschlag, den ich abfiltrierte. Dieses

**chinhydronartige Produkt**

war in siedendem Alkohol löslich und fiel beim langsamen Erkalten in schönen dunkelroten Kristallen aus, welche wieder Metallglanz zeigten. Ihr Schmelzpunkt lag zwischen 220° und 230°. Durch schwefelige Säure wurde die rote alkoholische Lösung wieder gelb gefärbt, also der Körper wieder zu seinem Ausgangsprodukt reduziert. Die Verbrennungsanalyse des roten vakuumtrockenen Produktes ergab:

0·2669 *g* Substanz gaben 0·6113 *g* Kohlendioxyd und 0·0993 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{15}H_{12}O_6$ |
|---|---|---|
| C | 62·47 | 62·50 |
| H | 4·13 | 4·21 |

0·3682 *g* des vakuumtrockenen Körpers nahmen bei längerem Trocknen bei 100° um 0·0227 *g* an Gewicht ab. Bei noch weiter fortgesetztem Trocknen war keine Gewichtsabnahme mehr zu bemerken.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{15}H_{10}O_5.H_2O$ |
|---|---|---|
| Kristallwasser ......... | 6·17 | 6·25 |

Die Analyse des roten, bei 100° bis zum gleichbleibenden Gewicht getrockneten Körpers ergab:

0·2527 *g* Substanz gaben 0·6168 *g* Kohlendioxyd und 0·0838 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{15}H_{10}O_5$ |
|---|---|---|
| C ......... | 66·57 | 66·66 |
| H ......... | 3·69 | 3·70 |

Ein Versuch, das rote Produkt noch weiter zu oxydieren blieb ergebnislos.

## Schlußfolgerungen.

Die Frage, was für eine chemische Verbindung in dem gelben Oxydationsprodukt der Homooxysalicylsäure vorliegt, wäre durch diese Ergebnisse meiner Untersuchung nun wohl nicht beantwortet worden, wenn nicht Herr Viktor Juch gleichzeitig mit mir das auf dem gleichen Wege dargestellte Oxydationsprodukt der Oxysalicylsäure untersucht hätte. Er fand, daß seinem Oxydationsprodukt ein Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{10}$ zu Grunde liegt, den er als Phenanthren erkannte.

Die naheliegende Vermutung, daß das gelbe Oxydationsprodukt der Homooxysalicylsäure ein Derivat eines Dimethylphenanthrens ist, wird durch meine Untersuchung nicht widerlegt. Die Behandlung mit Zinkstaub ergibt zwar ein Dimethylfluoren. Auch durch bloßes Kochen mit Kalilauge entsteht ein Derivat des Fluorenons. Es ist jedoch nicht unwahrscheinlich, daß ein so kompliziert zusammengesetztes Phenanthrenchinonderivat durch die Einwirkung der Kalilauge und ebenso bei der Zinkstaubdestillation durch die Einwirkung von Zinkoxyd unter Abspaltung einer Carbonylgruppe als Kohlendioxyd in ein Fluorenon- respektive Fluorenderivat übergeht.

Wenn auch Phenanthrenchinon selbst erst durch Überleiten seiner Dämpfe über erhitztes Bleioxyd[1] oder erst nach längerer Zeit beim Kochen mit Natronlauge auf Zusatz von Kaliumpermanganat[2] in Fluorenon übergeht, so steht in diesem Falle, bei der Anwesenheit von zwei Sauerstoffatomen, die vermutlich als Chinonsauerstoff vorhanden sind und bei der Behandlung mit Kalilauge in Hydroxylgruppen übergehen, also oxydierend wirken müssen, die Bildung eines Fluorenonderivates mit der Annahme eines zu Grunde liegenden Phenanthrenchinonderivates nicht im Widerspruch.

Wie leicht die Bildung eines Fluorenonderivates aus einem Phenanthrenchinonderivat vor sich geht, beweist auch die von A. Werner[3] erwähnte Bildung von Diphenylenketon aus phenanthrenchinonsulfosaurem Kalium bei nur fünf Minuten langem Kochen mit Kalilauge. Die Konstitution des ursprünglichen Oxydationsproduktes aus der Homooxysalicylsäure ist also nur insoweit aufgeklärt, daß ein Phenanthrenchinonderivat vorliegt. Das aus demselben durch Kochen mit Kalilauge entstehende Produkt ist aber sicher ein Hydrochinon des Dimethyldiphenylenketons, das bei gelinder Oxydation in sein dunkelrotes Chinhydron übergeht.

---

[1] Wittenberg und Meyer, Berichte der Deutschen chem. Ges., XVI, 502.

[2] Anschütz und Japp, Berichte der Deutschen chem. Ges., XI, 212.

[3] Annalen der Chemie, *321*, 345.

# Neue Indolinbasen

von

**Alois Plangger.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. April 1905.)

Zur Fortsetzung der von Prof. Dr. K. Brunner unter dem Titel »Synthese von Indolinbasen« vor einigen Jahren veröffentlichten Abhandlung [1] suchte ich das von ihm aufgefundene Verfahren zur Darstellung solcher Basen an dem Orthotolylhydrazon des Methylisopropylketons zu erproben. Das aus dem käuflichen Hydrochlorid dargestellte Orthotolylhydrazin habe ich mit wenig mehr als der molekularen Menge an Methylisopropylketon versetzt und nach eintägigem Stehen bei Zimmertemperatur zur Vollendung der Hydrazonbildung durch $1^1/_2$ Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt. Das mit entwässertem Natriumsulfat getrocknete Hydrazon wurde zur Reinigung im Vakuum destilliert, wobei es unter zirka 20 *mm* Druck bei 154—158° überging. Nach Brunner's Verfahren konnte nun die Bildung einer Indolinbase unter Abspaltung von Ammoniak entweder durch die Einwirkung von alkoholischer Jodwasserstoffsäure oder durch Erwärmen mit alkoholischer Chlorzinklösung oder mit alkoholischer Lösung von Zinnchlorür und Salzsäure eintreten. Nach diesbezüglichen Vorversuchen trat bei Proben mit diesen Reagentien Ammoniak aus, jedoch konnte die Isolierung der neugebildeten Indolinbase nur mit Jodwasserstoffsäure oder mit Zinnchlorür erreicht werden.

Zur Behandlung mit alkoholischer Jodwasserstoffsäure wurden je 3 *g* Orthotolylhydrazon mit einem abgekühlten Gemisch von 3 *g* farbloser Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 2)

---

[1] Monatshefte für Chemie, *21*, p. 156 (1900).

und 6 $cm^3$ Alkohol (96 %) gemengt. Nach dreitägiger Einwirkung bei Zimmertemperatur wurde mit Eiswasser gekühlt und die zehnfache Volummenge reinen Äthers zugesetzt. Hiedurch schied sich eine ölige Flüssigkeit ab, die bei Winterkälte nach einiger Zeit seidenglänzende Kristalle abschied, die mit Äther gewaschen und aus Chloroform umkristallisiert wurden. Die Kristalle sind in Wasser oder Weingeist sehr leicht löslich. Aus kochender Chloroformlösung scheiden sie sich beim Erkalten in Form von Nadeln aus, die bei 185·5° C. zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen. Das lufttrockene Salz erleidet über Schwefelsäure im Vakuum keinen Gewichtsverlust.

0·2054 *g* Substanz gaben 0·3601 *g* Kohlenoxyd und 0·1047 *g* Wasser.
0·2625 *g* Substanz gaben 0·2025 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{12}H_{16}NJ$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C | 47·81 | 47·80 |
| H | 5·20 | 5·54 |
| J | 42·12 | 42·24 |

Weil die Ausbeute an diesem Jodhydrat eine ungleichmäßige und geringe war, so wurde für weitere Versuche das Verfahren mit Zinnchlorür, welches sogleich ein an der Luft unverändert haltbares Zinnchlorürdoppelsalz lieferte, vorgezogen. Je 3 *g* Hydrazon habe ich mit einer abgekühlten Lösung von 3 *g* Zinnchlorür (Stannum chloratum fusum) in 6 *g* Alkohol (96 %) und 2 *g* Salzsäure 1·19 vermischt und am Rückflußkühler auf dem Wasserbade eine Stunde hindurch erwärmt. Nach längerem Stehen in der Kälte, schneller beim Schütteln, schieden sich lange Kristallnadeln ab, die von der darüberstehenden Lösung getrennt und mit Äther gewaschen wurden. Aus der abgegossenen Lösung konnten durch Zusatz von Salzsäure und Äther beim Stehenlassen in der Kälte noch weitere Mengen von diesen Kristallen erhalten werden. Die Ausbeute an diesem allerdings noch mit Chlorammonium verunreinigten Doppelsalz erreichte die nach der Berechnung für

eine vollständige Überführung in Indolinbase mögliche Menge. Das Salz konnte jedoch nicht durch Umkristallisieren gereinigt werden.

## Base $C_{12}H_{15}N$.

Zur Herstellung der Base wurde deshalb das unmittelbar gewonnene Zinndoppelsalz mit Kalilauge im Überschuß zersetzt, die Base im Wasserdampfstrome überdestilliert und aus dem Destillat durch Ausschütteln mit Äther aufgenommen. Die ätherische, mit entwässerter Pottasche getrocknete Lösung ließ beim Abdestillieren die Base als gelbes Öl zurück, das sofort durch Destillation im Vakuum gereinigt wurde. Die Base destillierte unter zirka 20 *mm* Druck bei 158° über und stellte ein nur schwach gelb gefärbtes Öl dar, das sofort in Glasröhren eingeschmolzen wurde, weil es sonst an der Luft alsbald eine braune Färbung annahm. Die Base blieb auch bei niedriger Temperatur flüssig.

0·3711 *g* Substanz gaben 1·1325 *g* Kohlendioxyd und 0 2839 *g* Wasser.
0·3607 *g* Substanz gaben 25·9 $cm^3$ feuchten Stickstoff bei 722 *mm* Barometerstand und 13°.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{12}H_{15}N$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C ......... | 83·21 | 83·23 |
| H ......... | 8·66 | 8·50 |
| N ......... | 8·12 | 8·02 |

## Salze der Base.

Bei dem Versuche, kristallisierte Salze der Base darzustellen, zeigte sich, daß dieselben sehr leicht löslich sind und an der Luft bald eine dunkle Färbung annehmen. Es konnten daher aus wässerigen Lösungen in keinerlei Weise kristallisierte Salze in reiner Form erhalten werden. Auch aus alkoholischer Lösung konnte ich nur das vorher erwähnte Jodhydrat kristallisiert erhalten. In ätherischer Lösung fällt auf Zusatz von ätherischer Pikrinsäurelösung, die mit wenig Petroläther versetzt war, ein hellgelbes, kristallisiertes Pikrat, das nach

dem Lösen in heißem Alkohol beim Erkalten desselben auskristallisierte. Es schmilzt bei 174° unter Zersetzung.

0·2575 *g* Substanz gaben 0·5450 *g* Kohlensäure und 0·1112 *g* Wasser.

0·2889 *g* Substanz gaben 37·25 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 727 *mm* Barometerstand und 16°.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{12}H_{15}N.C_6H_3O(NO_2)_3$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C ......... | 57·75 | 57·7 |
| H ......... | 4·81 | 4·8 |
| N ......... | 15·00 | 14·68 |

### Base $C_{13}H_{17}N$.

Bei der Behandlung mit Jodmethyl addiert die früher erwähnte Base dieses schon beim Erwärmen auf dem Wasserbade am Rückflußkühler. Nach vierstündigem Erwärmen scheidet sich ein rötlich gefärbtes Jodid ab, das sich von dem früher erwähnten Jodhydrat durch die Schwerlöslichkeit in Alkohol unterscheidet. In der Lösung ist nur wenig von diesem schwerlöslichen Jodid enthalten, hingegen findet sich das leicht lösliche Jodhydrat der früheren Base, nach deren Isolierung bei abermaliger Behandlung mit Jodmethyl fast nur mehr das schwerlösliche Jodid erhalten wurde. Durch Umkristallisieren aus kochendem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle wurde dieses Jodid in Form von weißen Kristallblättchen erhalten, die bei 212° unter Zersetzung schmelzen.

0·2200 *g* Substanz gaben 0·3997 *g* Kohlendioxyd und 0·1129 *g* Wasser.

0·2533 *g* Substanz gaben 0·1902 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{13}H_{18}NJ$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C ......... | 49·54 | 49·52 |
| H ......... | 5·72 | 5·7 |
| J ......... | 40·26 | 40·32 |

Um die Base zu gewinnen, zersetzte ich ihr Jodid mit einem Überschuß von Kalilauge und nahm sie in Äther auf.

Die mit entwässerter Pottasche getrocknete Lösung hinterließ die Base als gelblichrotes Öl, welches sofort durch Destillation im Vakuum gereinigt wurde. Unter zirka 20 *mm* Druck destillierte sie bei 138° als vollkommen farblose Flüssigkeit über, welche für die Analyse in entsprechende Glasröhrchen eingeschlossen wurde.

0·2305 *g* Substanz gaben 0·7047 *g* Kohlendioxyd und 0·1884 *g* Wasser.

0·1761 *g* Substanz gaben 12·6 $cm^3$ feuchten Stickstoff bei 713 *mm* Barometerstand und 15°.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{13}H_{17}N$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C ......... | 83·37 | 83·38 |
| H ......... | 9·14 | 9·08 |
| N ......... | 7·49 | 7·84 |

Auch diese Base zeigte bei niedriger Temperatur keine Neigung zur Kristallisation. In offenen Gefäßen nimmt sie an der Luft alsbald eine intensiv karminrote Färbung an. Ihre Salze kristallisieren gut und sind daher leichter erhältlich als die der vorher erwähnten Base. So fällt das Pikrat nach der Vereinigung der ätherischen Lösungen der Pikrinsäure mit der Base sofort kristallisiert heraus. Es stellt nach dem Umkristallisieren aus heißem Alkohol zitronengelbe Nadeln dar, die bei 165° schmelzen.

Die salzsaure Lösung der Base gibt mit konzentrierter Eisenchloridlösung eine Trübung, nach Zugabe von konzentrierter Salzsäure einen kristallinischen Niederschlag, der aus einem Eisendoppelsalz besteht; dasselbe ist in heißem Alkohol löslich und scheidet sich aus diesem beim Erkalten kristallisiert ab. Es stellt so weißlich-braune, zarte Nadeln vom Schmelzpunkte 113° dar.

Das Orthotolylhydrazon des Isopropylmethylketons geht also unter denselben Bedingungen, bei denen Brunner die E. Fischer'sche Base und *Pr*-1-Phenyl-3·3-Dimethyl-2-Methylenindolin aus den entsprechenden Hydrazonen erhalten hat, in ein *B*-1, *Pr*-3·3-Dimethyl-2-Methylindolenin über. Sie ent-

spricht in ihrem Verhalten der von G. Plancher[1] nach Brunner's[2] Verfahren aus dem Phenylhydrazon des Isopropylmethylketons dargestellten Indoleninbase. Wie diese mit Jodmethyl die Fischer'sche Base liefert, so nimmt auch das *B*-1, *Pr*-33-Dimethyl-2-Methylindolenin Jodmethyl schon beim Kochen am Rückflußkühler auf, geht damit in das Jodid des *B*-1, *Pr*-1-*n*-Methyl-3·3-Dimethyl-2-Methylenindolin über.

Die aus diesem Jodid mit Laugen abgeschiedene Base zeigt wie die Fischer'sche Base das charakteristische Verhalten, sich an der Luft rot zu färben, ein in Alkohol schwer lösliches Jodid und ein mit konzentrierter Salzsäure fällbares Eisendoppelsalz zu geben. Die Stellung der Methylgruppe im Benzolkern und der übrigen Gruppen im Pyrrolkern sind durch die Synthese und die vollkommene Analogie der Fischer'schen Base eindeutig bestimmt, so daß für diese Base die folgende Strukturformel in Übereinstimmung mit obiger Nomenklatur aufgestellt werden kann.

$C(CH_3)_2$

$C = CH_2$

N

$CH_3$ $CH_3$

Der Versuch, eine Base aus einem Orthotolylhydrazon des Isopropylmethylketons nach obigem Verfahren darzustellen, schien auch mit Rücksicht darauf von Interesse, weil das Vorhandensein einer Methylgruppe in der Orthostellung möglicherweise auch zu einem Tetrahydrochinolinderivat hätte führen können. Die Bildung einer solchen Base wurde jedoch nicht beobachtet, sondern eben nur eine Indolinbase erhalten.

---

[1] Chem. Ztg., *22*, p. 37—38 (1898).

[2] Monatshefte f. Chemie, *16*, p. 849 (1895).

# Verhalten der Oxysalicylsäure zu Oxydationsmitteln

von

**V. Juch.**

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Innsbruck.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Mai 1905.)

Von Herrn Prof. Dr. Karl Brunner aufmerksam gemacht, daß es noch nicht gelungen[1] sei, aus der Oxysalicylsäure mit Eisenchlorid die entsprechende Chinonsäure darzustellen, unternahm ich es, vorerst die Versuche mit der Säure und ihrem Äthylester zu wiederholen und stellte mir, im Falle des Mißlingens dieser Versuche, die weitere Aufgabe, durch andere Methoden die Oxydierung zu ermöglichen.

Zur Ausführung obiger Arbeit war es vor allem notwendig, die erforderliche Menge der Oxysalicylsäure herzustellen, weil dieselbe nicht käuflich angeschafft werden konnte. Die Darstellung dieser Säure erfolgte nach der Vorschrift von Senhofer und Sarlay.[2]

Die an dieser Stelle angegebenen Ausbeuten waren allerdings zur Materialbeschaffung nicht sehr einladend, doch gelang es mir nach vielen Versuchen, durch Verwendung des höher (bei 138°) siedenden Xylols statt des Amylalkohols und möglichsten Ausschluß der sich im Kühler verdichtenden Wasserdämpfe, sowie dichtesten Verschluß des Autoklaven bei einer

---

[1] Nef, Ber. der Deutschen chem. Gesellschaft, *18*, 3499, 1885.

[2] Sitzungsber. der k. Akademie der Wissensch. in Wien, Bd. 81, Abt. II, und Monatshefte für Chemie, II, p. 448.

20stündigen Einschlußzeit, sehr gute Ausbeuten zu erhalten. Ich konnte auf diese Weise fast regelmäßig bis 35% des verwendeten Hydrochinons in Säure überführen. Bemerkt muß noch werden, daß der Inhalt des Digestors jedesmal direkt in verdünnte Schwefelsäure gegossen und erst daraus das unveränderte Hydrochinon, mit der neugebildeten Säure gemeinsam, mit Äther ausgeschüttelt wurde. Zur Trennung wurde eine Lösung von kohlensaurem Ammon verwendet. Das so erhaltene Produkt war viel reiner und nur schwach gefärbt.

Die Säure konnte nach einer zweiten Behandlung mit kohlensaurem Ammon und einmaligem Umkristallisieren aus Wasser unter Zusatz von schwefeliger Säure als genügend rein angesehen werden und sofort in Verwendung kommen.

### Versuche zur Darstellung der Chinoncarbonsäuren.

Zur Überführung in die Chinoncarbonsäure mußten nach der theoretischen Ableitung

$$C_6H_3\left\{\begin{array}{l}COOH\\OH\\OH\end{array}\right. + O = H_2O + C_6H_3\left\{\begin{array}{l}COOH\\O\\O\end{array}\right\rangle$$

auf 1 Mol. Oxysalicylsäure 2 Mol. Eisenchlorid ($FeCl_3 + 6H_2O$) angewendet werden.

Der erste Versuch wurde mit der in Wasser gelösten berechneten Menge Eisenchlorid vorgenommen. Die Hydrochinoncarbonsäure war im Alkohol gelöst. Beim Mischen der Lösungen im Scheidetrichter zeigt sich zuerst eine intensive Blaufärbung (Eisenreaktion der Oxysalicylsäure) der Flüssigkeit, die langsam grünblau und zuletzt dunkelgrün wird. Während der Einwirkungszeit konnte starker Chinongeruch wahrgenommen werden. Nach einstündigem Stehen mit mehrmaligem Aufschütteln wurde die Lösung mit Äther ausgeschüttelt. Das Resultat war schlecht; ich erhielt nur schmierige, sich an der Luft schwärzende Produkte von chinonartigem Geruche, die daneben noch unveränderte Oxysalicylsäure enthielten und somit darauf hinwiesen, daß die Oxydierung nicht in dem erwarteten Sinne vor sich ging. Abweichend von

diesem Versuch arbeitete ich bei den folgenden Oxydierungen mit überschüssigem Eisenchlorid, wählte andere Lösungsmittel sowohl für die Oxysalicylsäure wie auch für das Oxydationsmittel und erhöhte nach und nach die Einwirkungsdauer bis zu 12 Stunden. Der gewünschte Erfolg blieb jedoch immer noch aus. Bei den letzten Proben hatte ich nur wässerige Lösungen der Substanzen in Verwendung und ließ durch 24 Stunden stehen. Wie immer, konnte man auch diesmal deutlich den Chinongeruch erkennen. Der zugegebene Äther färbte sich diesmal sofort dunkelrot und hinterließ beim Abdestillieren einen braunroten, mit einigen wenigen Kriställchen gemischten Brei. Die Behandlung mit heißem Benzol führte nur in der Weise eine Trennung der braunen Substanz herbei, als die in derselben noch unverändert befindliche Säure in Benzol sich größtenteils löste. Der Rückstand hat ebenfalls starken Chinongeruch, löst sich leicht mit gelber Farbe in kaltem Wasser und gibt mit Jodkalium deutliche Jodausscheidung. Meine Annahme ging nun dahin, daß sich ein kleiner Teil der Chinoncarbonsäure gebildet haben mußte, doch blieben alle Versuche, eine homogene kristallisierte Substanz auszuscheiden, umsonst. Auch der Versuch, die entstandene neue Chinonverbindung aus der ätherischen Lösung mit Benzol zu fällen, gelang nur insofern, als das mutmaßliche Oxydationsprodukt als gelber, aber amorpher Niederschlag gefällt wurde, der aus allen versuchten Lösungsmitteln nicht kristallisiert zu erhalten war.

Nach diesen vergeblichen Versuchen nahm ich den Äthylester der Oxysalicylsäure zum Ausgangsmateriale.

Zur Überführung der Hydrochinoncarbonsäure in den Ester $C_6H_3(OH)_2COO.C_2H_5$ ließ ich Äthylalkohol mit konzentrierter Schwefelsäure durch 3 Stunden am Rückflußkühler in kochend heißer Lösung auf die Säure reagieren. Zusatz von Wasser brachte den entstandenen Ester nur unvollständig zur Fällung. Die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit mußte deshalb mit Äther ausgeschüttelt und die Ätherlösung mit kohlensaurem Ammon zur Reinigung von unveränderter Säure gewaschen werden. Der Ätherrückstand war ölig, dickflüssig und bildete beim raschen Abkühlen sehr schöne Kristallscheiben.

Die Ausbeute an Ester ergab fast 100%. Der Ester war leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, schwerer in kochendem Wasser. Zum Zwecke der Schmelzpunktsbestimmung löste ich einen kleineren Teil in siedendem Wasser und erhielt beim langsamen Abkühlen desselben eine weiße, kristallisierte Fällung.

Die abgesaugten, schönen, fast farblosen Kristallnadeln sind sehr gut ausgebildet und haben mitunter schwach rötlichen Glanz. Die lufttrockene Substanz hat den Schmelzpunkt 77°. Auf weitere Untersuchungen dieses Esters ging ich nicht ein und verwendete den Hauptteil desselben auf die Oxydationsprobe. Die Resultate waren jedoch nicht wesentlich verschieden von den früheren, nur färbt sich der zum Ausschütteln zugegebene Äther schon nach einstündigem Einwirken dunkelrot. Der Rückstand enthält zweifellos kleine Mengen eines Chinonderivates, wie durch den Geruch und die Jodreaktion erkannt wurde, ist aber der Hauptmenge nach eine nicht kristallisationsfähige, lackartige Substanz, die leicht löslich in Alkohol, Äther und Wasser ist.

## Darstellung eines neuen Kondensationsproduktes.

Nachdem es also auch mir nicht gelungen war, die gesuchte Chinoncarbonsäure durch Oxydieren der Oxysalicylsäure mit Eisenchlorid darzustellen, unterwarf ich die Säure unter anderen Bedingungen der Oxydation.

So versuchte ich auch, die Lösung der Säure in konzentrierter Schwefelsäure mit Braunstein zu oxydieren, da durch diese Behandlung die nächst homologe Verbindung, die Homooxysalicylsäure, wie Brunner fand und Duregger[1] untersuchte, ein leicht isolierbares, beständiges Oxydationsprodukt liefert. Tatsächlich erhielt ich ebenfalls ein gut kristallisierungsfähiges Produkt, das jedoch nichts mehr mit der erstgesuchten Chinonverbindung gemein hatte, sondern vielmehr eine vollständig neue chemische Verbindung darstellte.

---

[1] W. Duregger, Oxydation der Homooxysalicylsäure, Monatshefte für Chemie, *26* (1905).

Nach vielen Versuchen, bei denen die Zeitunterschiede der einzelnen Braunsteineintragungen und auch die Mengen verschieden groß gewählt wurden, zeigte es sich, daß zur Erlangung einer gleichmäßigen Ausbeute nachstehende Vorschrift am vorteilhaftesten einzuhalten ist. Je 10 *g* der Säure löste ich unter gelindem Erwärmen in 35 $cm^3$ konzentrierter Schwefelsäure, goß die Lösung in eine Kupferschale, die äußerlich mit Eiswasser gekühlt wurde. In die abgekühlte Lösung trug ich 7 bis 8 *g* feingepulverten Braunstein unter Verreiben mit einem Pistill so langsam ein, daß ich hiezu eine halbe Stunde benötigte.

Die anfangs grüngelbe Lösung färbt sich nach Eintragung der ersten Portion Braunstein unter Gasentwicklung braungelb und verändert sich gegen Ende der Oxydation allmählich in einen grünbraunen, zähflüssigen, mitunter ganz festen Brei. Das Auftreten der schließlichen Grünfärbung war immer das Zeichen einer gut verlaufenden Reaktion. Der Oxydationsbrei wird nun mit Eisstückchen verrührt, worauf eine intensive grüngelbe Färbung der ganzen Masse bereits die Ausscheidung des wasserunlöslichen neuen Oxydationsproduktes anzeigt. Zur teilweisen Reinigung und Entfernung von unverbrauchtem Braunstein wird der Inhalt der Kupferschale mit viel Eiswasser in ein Becherglas gespült, nach Zugabe von Oxalsäure zur Lösung des Braunsteins öfters aufgekocht. Das neue Produkt bildet eine braungelbe bis grünliche, flockige, sehr voluminöse Fällung, die sich sehr schnell absetzt und nach dem Erkalten leicht filtrieren und auswaschen läßt.

Durch Lösung dieses frischgefällten Niederschlages in heißem kohlensauren Natron fiel nach dem Erkalten eine geringe Menge gelbweißer Nadeln aus, die wahrscheinlich das Natronsalz des Oxydationsproduktes vorstellen. Nachdem es mir hauptsächlich darum zu tun war, für die folgenden Bestimmungen einen größeren Vorrat an reinem Oxydationsprodukte zu schaffen, die Ausbeute an Natronsalz aber äußerst gering war, so zog ich ein anderes Reinigungsverfahren vor. Ich suchte zunächst ein indifferentes Lösungsmittel ausfindig zu machen, aus dem die Substanz beim Erkalten oder Verdünnen desselben auskristallisiert. Meine Lösungsversuche, die nach-

einander mit der rohen Substanz angestellt wurden, ergaben, daß als Lösungsmittel, beziehungsweise als Mittel zum Umkristallisieren nur Anilin, Phenol, Kresol und Nitrobenzol in Betracht kommen konnten.

Anilin eignete sich nicht besonders, obwohl es gut löst und außerdem gegen die anderen Lösungsmittel den Vorteil der Flüssigkeit hätte, weil es nur bei verhältnismäßig reinem und reichem Rohprodukt gute, doch auch nicht schön kristallisierte Ausscheidungen gab. Nitrobenzol löst selbst beim Kochen noch weniger als Anilin. Es blieben folglich nur noch Phenol und Kresol, welche beide mit gleich guten Erfolgen, was die Ausbeute anbelangte, in Anwendung gebracht wurden.

Anfangs verwendete ich durchwegs Phenol und beobachtete dabei folgenden Vorgang.

Das am Filter befindliche, ausgewaschene, im feuchten Zustande dunkelgrüne Oxydationsprodukt wird in einer Porzellanschale am Wasserbade vollständig getrocknet. Dieses trockene, aber noch mit Sand, Braunsteinteilchen, Zersetzungsprodukten verunreinigte, fein zerriebene Rohprodukt wird hernach in flüssiges Phenol eingetragen. Da jedoch das Phenol nur bei Siedetemperatur größere Mengen der neuen Verbindung zu lösen im stande ist, muß dasselbe längere Zeit mit dem Rohprodukt im Kochen erhalten werden. Zur Lösung von 1 *g* reinem Oxydationsprodukt würden ungefähr 50 *g* Phenol genügen, doch hielt ich mich nicht an ein genaues Mengenverhältnis, sondern verwendete Phenol in kleineren Portionen, bis die Hauptmenge der Substanz in Lösung gegangen war und sich das heiße Phenol nur mehr schwach gelb färbte. Das Filtrieren des Phenols mußte selbstredend auf warmgehaltenem Filter vorgenommen werden. Ein Heißwasserfiltrierapparat zeigte sich jedoch wegen zu geringer Wärme als untauglich und hielt jedesmal einen großen Teil des gelösten Produktes mit dem langsam erstarrenden Phenol am Filter zurück. Zur Vermeidung dieses Übelstandes brachte ich einen Heißluftfilter in Anwendung, mittels welchem ich beliebige Temperaturen erreichen konnte und damit ein sehr schnelles Durchfließen des Filtrats erzweckte. Aus der heißen filtrierten Lösung scheidet sich bei guten Ausbeuten aus den ersten Tropfen des Filtrats sogleich

ein kristallinisches, gelbes Pulver aus. Das Phenol wird nun in Alkohol und Wasser gelöst, worauf das Oxydationsprodukt sich sehr bald als mehr oder weniger ockergelbes Pulver auf dem Boden des Gefäßes absetzt. Zur Beseitigung des noch anhaftenden Phenols wurde das abgesaugte kristallinische Pulver mit Alkohol am Rückflußkühler durch einige Zeit gekocht, nach dem Erkalten abgesaugt, mit Alkohol nachgewaschen und bei 100° getrocknet.

Bei späteren Darstellungen verwendete ich zum Umkristallisieren *o*-Kresol. Der Vorgang ändert sich hiebei nicht, nur hat dieses Lösungsmittel den Vorteil, daß es schneller und leichter löst und nicht so bald erstarrt. Als Nachteil könnte man den noch größeren Verbrauch von Alkohol, der zur Lösung desselben erforderlich wird, anführen.

Nach den angegebenen Methoden gewann ich jedesmal bei Oxydierung von 10 *g* Säure 5 bis 6 *g* rohes, getrocknetes Oxydationsprodukt und daraus durch Umkristallisieren aus Phenol oder *o*-Kresol die verhältnismäßig geringe Ausbeute von nur 3 *g* des gereinigten, bei 100° getrockneten gelben Oxydationsproduktes.

Es war nun zunächst zu untersuchen, ob dieses ockergelbe, kristallinische Pulver durch Sublimieren schöner kristallisiert erhaltbar wäre. Bei der Sublimationsprobe, im Kohlensäurestrom, konnte festgestellt werden, daß die neue chemische Verbindung von 230° an in sehr schön ausgebildeten, schwefelgelben, nadelförmigen Kristallprismen größtenteils unzersetzt sublimierbar ist. Ich stellte mir durch Sublimieren ungefähr 1 *g* dieser gelben Kristalle her, unterließ es aber, weitere Mengen durch Sublimation zu reinigen, weil dabei viel Substanz verloren geht.

Sowohl das sublimierte, wie das kleinkristallinische Produkt ist sehr beständig und im trockenen Zustand an der Luft ganz unveränderlich. Es löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Färbung, in Alkalilaugen und Ammoniak schon in der Kälte, doch schneller in der Wärme und färbt sich bei längerem Erwärmen, besonders in Kalilauge, durch Oxydation mit dem Sauerstoff der Luft dunkelrot; schwerer gelingt das Lösen in kohlensaurem Natron, wobei sich ein

schwerlösliches Salz bildet. Ferner ist das Oxydationsprodukt löslich in heißem Phenol, Kresol, Nitrobenzol, Anilin, Naphtalin und auch in geringer Menge in Eisessig und Xylol, wobei die letztangeführte Lösung besonders durch ihre Fluoreszenz auffällt. Die Flüssigkeit erscheint bei auffallendem Lichte violett, dagegen bei durchfallendem gelb gefärbt. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure gibt mit einem Tropfen rauchender Salpetersäure eine intensiv dunkelrote Färbung, die beim Erwärmen verschwindet und beim Abkühlen wieder erscheint.

Unlöslich ist das neue Oxydationsprodukt in Alkohol, Äther und Wasser.

Der Schmelzpunkt liegt über 360° und konnte nicht genau ermittelt werden.

## Zusammensetzung des Kondensationsproduktes.

Für die Elementaranalyse verwendete ich zuerst nur die sublimierte Substanz und verbrannte sie stets gemischt mit Kupferoxyd.

Die Verbrennungen ergaben folgende Resultate:

I. 0·2747 *g* Substanz gaben 0·6250 *g* $CO_2$ und 0·0527 *g* $H_2O$.
II. 0·2444 *g* Substanz gaben 0·5567 *g* $CO_2$ und 0·0472 *g* $H_2O$.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_7H_3O_3$ |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | |
| C | 62·06 | 62·11 | 62·20 |
| H | 2·13 | 2·14 | 2·20 |

Demnach kommt dem Produkt die empirische Formel $C_7H_3O_3$ zu. Es kann aber vorläufig angenommen werden, daß nach dem Gesetze der paaren Atomzahlen dem neuen Oxydationskörper nicht die einfache Formel $C_7H_3O_3$, sondern die vermutlich doppelte $C_{14}H_6O_6$ zukommen muß und das Molekulargewicht somit 270 betragen dürfte. Das gelbe Oxydationsprodukt konnte also durch Kondensation zweier oder mehrerer Moleküle der Ausgangssäure unter Wasserabspaltung entstanden sein.

Eine Verbrennung des nicht sublimierten, durch Umkristallisieren aus Phenol gereinigten Produktes ergab:

0·2110 *g* Substanz gaben 0·4809 *g* $CO_2$ und 0·0412 *g* $H_2O$.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{14}H_6O_6$ |
|---|---|---|
| C........ | 62·13 | 62·20 |
| H........ | 2·17 | 2·20 |

womit der Beweis erbracht ist, daß beide Substanzen vollkommen identische Körper sind.

**Molekulargewichtsbestimmung.**

Das Molekulargewicht konnte aus der Siedepunktserhöhung von Phenol, welche im Beckmann'schen Apparate beobachtet wurde, berechnet werden. Schwierigkeiten bereitete dabei der hohe Siedepunkt des Phenols. Erst nach vielen Proben ergaben die Bestimmungen brauchbare Resultate, und zwar:

| Menge des Lösungsmittels | Gewicht der Substanz | Beobachtete Siedepunktserhöhung | Gefundenes Molekulargewicht | Berechnet für $C_{14}H_6O_6$ | Anmerkung |
|---|---|---|---|---|---|
| 18·43 | 0·1238 | 0·092 | 222 | 270 | * |
| 18·43 | 0·2842 | 0·212 | 221 | | |
| 22·21 | 0·1186 | 0·061 | 266 | | ** |
| 22·21 | 0·2260 | 0·119 | 260 | | |

* Siedepunkt des Phenols nicht konstant.

** Siedepunkt konstant.

Die beobachteten Erhöhungen des Siedepunktes weisen auf die Molekularformel $C_{14}H_6O_6$ und auf das Molekulargewicht 270 hin.

**Konstitution des Kondensationsproduktes.**

Nachdem die empirische Formel festgestellt war, suchte ich die Konstitution des Oxydationsproduktes zu erforschen.

Mit schwefeliger Säure gelang eine Reduktion dieser Verbindung nicht, auch andere Reduktionsmittel waren bei der geringen Löslichkeit dieser Verbindung ohne Erfolg. Um durch die Analyse eines Salzes auf die Anzahl der Hydroxylgruppen schließen zu können, stellte ich auf nachfolgende Weise ein Kaliumsalz her.

Kaliumsalz.

Das in Alkohol suspendierte Oxydationsprodukt wurde mit Kalilauge versetzt und gelinde erwärmt; es sammelte sich bereits nach einigem Stehen am Boden des Gefäßes das neugebildete braungelbe Kalisalz aus. Diese mit Alkohol ausgewaschene kristallisierte Kaliverbindung zeigte beim Trocknen bei 100° keine Gewichtsabnahme und lieferte beim Ansäuern der alkalischen Lösung das ursprüngliche Produkt als schwefelgelbe Fällung wieder. Die Kalibestimmung ergab:

0·3589 *g* Substanz gaben 0·1660 *g* $K_2SO_4$ = 0·0743 *g* K.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{14}H_4K_2O_6$ |
|---|---|---|
| K........ | 20·70 | 22·54 |

Die Differenz in der Prozentberechnung ergibt sich wohl daraus, daß die vorstehende Verbindung ein sehr schwaches Salz sein dürfte, das selbst beim Waschen mit 96prozentigem Alkohol die Base teilweise an diesen abgibt. Der Eintritt von 2 Kaliumatomen scheint aber dennoch kaum in Zweifel gestellt.

Dasselbe Kaliumsalz fand ich später gelegentlich des Versuches der Einführung von Methylgruppen nochmals. Es fiel beim Aufkochen der alkalischen, mit Dimethylsulfat im Überschuß versetzten Lösung nach dem Neutralisieren als sehr voluminöser, aus wohlgeformten, seidenglänzenden, zarten Kristallnadeln bestehender Niederschlag aus.

Die abfiltrierten, mit Alkohol ausgewaschenen Kristalle sind im feuchten Zustande hellgelb, färben sich jedoch beim Trocknen schön orangerot. Wie schon erwähnt, war dieses Produkt nicht der gewünschte methylierte Körper, sondern, wie die Kalibestimmung bewies, nur wieder das schon oben gefundene Kaliumsalz. Wahrscheinlich erfolgte die Fällung durch Bildung von Methylalkohol.

Natronlauge scheidet beim Kochen mit dem Oxydationsprodukte gleich ein rotgelbes Salz ab, welches schwer in Wasser löslich ist, aber nicht weiter untersucht wurde.

Durch Einführung von Acetylgruppen in das ursprüngliche Produkt suchte ich eine Bestätigung meiner Annahme von zwei HO-Gruppen zu erbringen.

### Acetylprodukt.

Zur Herstellung desselben wurde das Oxydationsprodukt mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat eine halbe Stunde am Rückflußkühler erwärmt. Die hiebei entstandene gelbe, klare Lösung scheidet beim Verdünnen mit Wasser ein Acetylprodukt kristallisiert ab. Zum Umkristallisieren der voluminösen Acetylverbindung wurde Eisessig genommen. Nach zweimaligem Umkristallisieren erhielt ich fast reinweiße, stark glänzende Kristallblättchen oder bei sehr langsamem Abkühlen auch Nadeln, die in Wasser unlöslich, in Alkohol nur in geringer Menge sich lösten. Durch Trocknen bei 100° erleidet das Produkt keine Gewichtsabnahme. Es sublimiert von 200° angefangen. Der Schmelzpunkt wurde bei 281° bis 282° beobachtet.

Die Acetylgruppenbestimmung habe ich nach den Vorschriften von Wenzel[1] ausgeführt. Zur Verseifung des Acetylproduktes mußte jedoch konzentrierte Schwefelsäure benützt werden.

0·2088 *g* Substanz verbrauchten 12·6 *cm*$^3$ $^1/_{10}$ normale Kalilauge.

| | Berechnet für |
|---|---|
| Gefunden | $C_{14}H_4O_6(CH_3CO)_2$ |
| 25·95 | 24·43 |

[1] Hans Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen; p. 337.

Da für drei Acetylgruppen der berechnete Gehalt an $CH_3CO$ schon auf 36·54$^0/_0$ steigen würde, so ist also mit Sicherheit der Eintritt von nur zwei Acetylgruppen nachgewiesen, demnach ist die Formel des Oxydationsproduktes in folgender Weise aufzulösen:

$$C_{14}H_4O_4(OH)_2.$$

Bezüglich der Versuche, die Aufschluß über die Bindung der vier noch übrigen Sauerstoffatome des Moleküles geben sollten, kann ich nur negative Resultate berichten. So z. B. ließ die Behandlung mit Phenylhydrazin nicht die Bildung eines Hydrazons erkennen. Kochen mit Kalilauge, wodurch das sonst ähnliche und auf gleiche Art hergestellte Oxydationsprodukt der Homooxysalicylsäure, wie Duregger[1] fand, unter Abspaltung einer Carbonylgruppe ein Fluorenonderivat lieferte, bewirkte hier nicht die erwartete Bildung eines alkohollöslichen Fluorenonderivates.

Ich suchte nun durch die Destillation mit Zinkstaub den diesem Oxydationsprodukte zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff darzustellen.

## Kohlenwasserstoff.

Die Destillation mit Zinkstaub wurde anfänglich im Verbrennungsrohre,[2] später aber, der schnelleren Durchführung halber, in einer tubulierten Retorte mit etwas aufgebogenem Halsende, bei dunkler Rotglut im Wasserstoffstrom ausgeführt. Von Wichtigkeit für die Ausbeute ist ein möglichst gleichmäßiges, langsames Erwärmen der Retorte. Der destillierte Kohlenwasserstoff sammelt sich als ölige Flüssigkeit im kalten Teile der Retorte, woselbst er sofort erstarrt. Die Farbe des überdestillierenden Öles ist anfangs gelbweiß, wird aber gegen das Ende des Prozesses rötlichgelb. Nach dem Erkalten der Retorte kann der angesammelte Kohlenwasserstoff als kristallisierte, feste Masse herausgenommen werden.

---

[1] W. Duregger, Monatshefte für Chemie, *26* (1905).
[2] L. Gattermann, Praxis des organischen Chemikers, 319, VI. Aufl.

Die Ausbeuten betrugen fast immer 30% Rohprodukt, nämlich aus zirka 2 *g* Oxydationsprodukt 0·6 *g* rohen Kohlenwasserstoff, der einen ganz charakteristischen Teergeruch aufweist.

Das Rohprodukt wird hierauf neuerdings, mit Zinkstaub gemengt, der Destillation unterworfen. Der Gewichtsverlust ist dabei unbedeutend, aber die Reinheit nimmt durch die zweite Destillation sehr zu, die Farbe des Destillates ist nur schwach gelb. Zur Beseitigung der anhaftenden öligen, nicht kristallisierten Verunreinigungen ist es zweckmäßig, das nun erhaltene zweite Destillat auf Ton zu streichen. Nach weiterer zweimaliger Wasserdampfdestillation sammelt sich der nunmehr gereinigte Kohlenwasserstoff im vorgelegten Kühlrohr in Form von weißen, glänzenden Schuppen an, aus welchen dieselben leicht mit Hilfe eines Glasstabes ausgeschoben werden können.

Der lufttrockene, reinweiße Kohlenwasserstoff hat angenehmen Geruch, löst sich mit blauer Fluoreszenz in Alkohol und Äther. Der Schmelzpunkt liegt, wie mehrere Bestimmungen im Glyzerinbad ergaben, bei 102·5 bis 103°. Die Ausbeute an reinem Produkte betrug annähernd die Hälfte des rohen Zinkstaubdestillates.

Die Elementaranalysen ergaben ziemlich genau auf die Formel $C_{14}H_{10}$ stimmende Werte.

I. 0·2083 *g* Substanz gaben 0·7189 *g* $CO_2$ und 0·1103 *g* $H_2O$.

II. 0·1782 *g* Substanz gaben 0·6147 *g* $CO_2$ und 0·0940 *g* $H_2O$.

In 100 Teilen:

| | Gefunden I. | Gefunden II. | Berechnet für $C_{14}H_{10}$ |
|---|---|---|---|
| C........ | 94·12 | 94·08 | 94·38 |
| H........ | 5·88 | 5·86 | 5·63 |

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode im Beckmann'schen Apparat ergibt:

| Gewicht des Eisessigs | Gewicht der Substanz | Beobachtete Erniedrigung des Gefrierpunktes | Gefundenes Molekulargewicht | Berechnet für $C_{14}H_{10}$ | Anmerkung |
|---|---|---|---|---|---|
| 20·5348 | 0·1426 | 0·195 | 139 | 178 | |
| 18·8435 | 0·1500 | 0·229 | 136 | | |

### Oxydationsprodukt des Kohlenwasserstoffes.

Da nach den vorhergegangenen Untersuchungen die Annahme nicht unberechtigt war, daß der gewonnene Kohlenwasserstoff mit dem Phenanthren identisch sei, mußte derselbe auch durch Oxydation mit Chromsäure[1] das Phenanthrenchinon bilden.

Ich verwendete zum Oxydieren in Eisessig gelöste Chromsäure und ließ diese in die zum Sieden erhitzte Lösung des Kohlenwasserstoffes in Eisessig nur tropfenweise zufließen, da sonst die Reaktion zu stürmisch erfolgt.

Die mit Zehntelgrammen Kohlenwasserstoff ausgeführten Oxydationen lieferten jedesmal kleine Mengen gelber Kristalle, die unter dem Mikroskope gut ausgebildete, flache Prismen darstellten; dabei konnte ich aber bemerken, daß dieselben noch nicht durchsichtig und nicht rein gelb aussahen, also noch mit Verunreinigungen behaftet waren. Die Sublimation ergab Kristalle vom Schmelzpunkt 197°.

Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Alkohol erhielt ich endlich orangegelbe Kristallsäulen, die im Glyzerinbade bei 204·5° schmolzen. Da dieses Produkt auch durch die vorübergehende Rotfärbung der alkoholischen Lösung auf Zusatz von Kalilauge und durch die Bildung eines blauvioletten Farbstoffes (unter den Bedingungen der Laubenheimer'schen Reaktion) mit Phenanthrenchinon übereinstimmte, so kann dieses Chinon, wiewohl für eine Elementaranalyse das Material nicht mehr

---

[1] Annalen, Bd. 167, p. 140, Graebe.

hinreichte, nur Phenanthrenchinon und demnach der aus dem Oxydationsprodukte der Oxysalicylsäure bei der Zinkstaubdestillation gewonnene Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{14}H_{10}$ nur Phenanthren sein.

## Schlußfolgerungen.

Die Bildung des im vorstehenden untersuchten Oxydationsproduktes der Formel $C_{14}H_6O_6$ aus der Oxysalicylsäure ist allerdings kein glatter Vorgang. Es tritt dabei schwache Gasentwicklung ein und beträgt die Ausbeute an diesem Oxydationsprodukt im besten Falle nur 30% der verwendeten Säure oder ein Drittel der nach der Gleichung

$$2C_7H_6O_4 + O = C_{14}H_6O_6 + 3H_2O$$

zu erwartenden Menge des Produktes.

Während bei der Oxydation von Toluhydrochinon mittels Braunstein und einer Mischung von Eisessig mit konzentrierter Schwefelsäure nach K. Brunner[1] unter Bildung eines Diphenylderivates ein dunkelgefärbtes Chinhydron entsteht, dem nach R. Nietzki's und R. Bernard's[2] Studien über Cedrirete die Konstitutionsformel

OH O
H3C CH3
OH O

oder nach Theodor Posner's Auffassung[3] der Chinhydrone die Formel

O H
CH3 OH
HO CH3
O H

[1] Monatshefte für Chemie, *10*, 174 (1889).

[2] Berichte der Deutschen chem. Ges., *31*, 1338 (1898).

[3] Liebig's Ann., *336*, 90 (1904).

zukommen müßte, vollzieht sich die Reaktion bei der Hydrochinoncarbonsäure unter Bildung eines Phenanthrenchinonderivates, für das nach der Analogie mit dem Oxydationsprodukte des Toluhydrochinons die Konstitution

OH O

CO CO

OH O

zu erwarten wäre. Das durchaus nicht chinhydronartige Aussehen und Verhalten dieses neuen Kondensationsproduktes, für das auch im Sinne der Posner'schen Auffassung der Chinhydrone wegen des Phenanthrenkernes keine entsprechende Formel aufgestellt werden kann, steht jedoch nicht im Einklang mit der Annahme von zwei benzochinonartig gebundenen Sauerstoffatomen.

Mit jedem Vorbehalte könnte die von Loring, Jackson und Oenslager[1] für Chinhydronen aufgestellte, von Posner aber widerlegte Formel angenommen werden, wonach dem vorliegenden Produkte die Konstitutionsformel

O

OH

H H

H H

CO CO

OH

O

zukäme. Dennoch konnte diese Konstitutionsformel vorläufig noch nicht eingehend begründet werden und sie möge daher nur als Versuch zur Erklärung der Zusammensetzung dieses neuen Produktes, für das wegen dieser Unsicherheit noch keine wissenschaftliche Benennung gegeben werden konnte, hingenommen werden.

[1] Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., *28*, 1615 (1895).

# Studien über die Vorgänge beim Färben animalischer Textilfasern

von

**P. Gelmo** und **W. Suida.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Mai 1906.)

Vor einiger Zeit berichtete der eine von uns[1] über den Einfluß der aktiven Atomgruppen in den Textilfasern auf das Zustandekommen von Färbungen und bemerkte zum Schlusse dieser Arbeit, daß Versuche über das Verhalten von Salzen, insbesondere von Aluminium-, Eisen-, Kupfer-, Zinn- und Chromverbindungen gegenüber den Textilfasern in Ausführung sind.

Es war nicht ausgeschlossen, daß die in der zitierten Arbeit erzielten Resultate bezüglich der Verhinderung des Anfärbens animalischer Fasern möglicherweise auch durch eine ausschließliche Säurewirkung der angewandten Mittel erklärt werden könne. Solche Säurewirkungen würden bei den Versuchen mit den genannten Salzen möglicherweise auch in Betracht zu ziehen sein, weshalb wir zunächst den Einfluß verschiedener Säuren auf das Färbevermögen von Schafwolle einer eingehenderen Untersuchung unterzogen haben.

Wir betonen, daß sämtliche hier angegebenen Versuche, wenn nicht eine spezielle Bemerkung folgt, mit ein und derselben Schafwolle, welche mit Wasser und sehr schwacher Lösung von kohlensaurem Natron und nachheriger Extraktion mit Benzin vollständig gereinigt war, ausgeführt wurden.

Diese Schafwolle enthielt 0·97% Asche, auf bei 100° C. zum konstanten Gewichte getrocknete Wolle bezogen; ihr Wassergehalt schwankte innerhalb 10 und 11%.

---

[1] Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien, mathem.-naturw. Klasse, Bd. CXIV, Abt. II b, Jänner 1905.

Die Ausfärbungen der Wolle, welche sich hier nicht nur auf basische und Säurefarbstoffe sondern auch auf Beizenfarbstoffe bezogen, wurden alle in möglichst gleicher Weise und unter denselben äußeren Bedingungen vorgenommen, so daß die gefärbten Produkte jeweilen einwandfreie Vergleichsschlüsse zuließen.

## I. Einfluß verschiedener Säuren auf das Anfärbevermögen von Schafwolle.

Über die Wirkung von Säuren auf Schafwolle sind bereits mehrfache Untersuchungen angestellt worden. So ist von E. Knecht[1] nachgewiesen worden, daß kochende, mäßig starke Schwefelsäure (2 Teile Säure, 3 Teile Wasser) Schafwolle auflöst und einen an Lanuginsäure erinnernden Körper neben Leucin, Tyrosin, Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Amidoverbindungen liefert. Ferner haben Mills und Takamine[2] die Aufnahmsfähigkeit der Textilfasern für Säuren und Alkalien und Fürstenhagen und Appleyard[3] die Menge der aus kochender Lösung durch Wolle aufgenommenen Schwefelsäure bestimmt. E. Knecht[4] hat auch Wolle in verdünnter kochender Schwefelsäure behandelt, dieselbe dann wiederholt mit destilliertem Wasser bis zur vollständigen Neutralität ausgekocht und den Einfluß einer solchen Behandlung auf das Färbevermögen gegenüber Kristallponceau bestimmt. Endlich hat F. Breinl[5] sich ebenfalls mit der Einwirkung von Säuren und Alkalien auf Schafwolle beschäftigt.

Wir haben mit Rücksicht auf das eingangs Gesagte uns insbesondere über den Einfluß der Art des Waschens der mit Schwefelsäure behandelten Wolle Aufschluß verschaffen wollen. Zu diesem Zwecke haben wir daher zunächst je 200 $cm^3$

---

1 E. Knecht, Berl. Ber., 1888, 2804.

2 Journ. Chem. Soc., 1883, 142.

3 Journ. Soc., Dyers and Colourists 1888, 104.

4 Journ. Soc., Dyers and Colourists 1888, 107; Chem. Zeitung, 1888, 1171.

5 Zeitschr. für angew. Chemie, 1888, 690.

Wasser oder absoluten Alkohol[1] mit je 1 *cm*³ englischer Schwefelsäure (66° Bé.) versetzt und gleiche Mengen Wolle in diesen Lösungen eine Stunde am Wasserbade warm behandelt; nach dieser Zeit wurden die Wollproben kalt oder kochend bis zum Aufhören der Schwefelsäurereaktion mit destilliertem Wasser gewaschen. Anschließend daran wurde Wolle mit gleichen Lösungen wässeriger oder alkoholischer Schwefelsäure eine Stunde lang kalt unter Schütteln behandelt und nachher die Wolle ebenfalls schwefelsäurefrei mit kaltem destillierten Wasser ausgewaschen. Alle so behandelten Wollproben wurden dann unter ganz gleichen Bedingungen mit Parafuchsin *(M)*, Kristallviolett *O (M)*, Azofuchsin *G (B)* in neutraler und Azofuchsin *G (B)* in essigsaurer Lösung bei 95 bis 100° C. ausgefärbt; in zwei Fällen wurde auch noch mit Fuchsin *S* (B. A. S. F.), Säuregrün *S F* gelblich (B. A. S. F.), Säureviolett 7 *B* (B. A. S. F.) und Patentblau *V (M)* in neutraler Lösung gefärbt. Schließlich wurde mit destilliertem Wasser bis zum Farbloswerden des Waschwassers warm gewaschen.

Die erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt (siehe p. 430).

Das Anfärbevermögen für basische Farbstoffe wird im allgemeinen durch Behandlung der Wolle mit Schwefelsäure und folgendem Waschen stark herabgesetzt, jenes der sauren Farbstoffe in neutraler Lösung wesentlich erhöht. Indes hat auch die Art des Waschens der mit Schwefelsäure behandelten Wollen einen Einfluß auf die Färbungen mit den genannten Farbstoffen, insofern als heißes Waschen das Anfärbevermögen der mit alkoholischer Schwefelsäure behandelten Wolle für basische Farbstoffe etwas erhöht, das Anfärbevermögen der mit wässeriger Schwefelsäure behandelten Wolle für dieselben Farbstoffe etwas herabsetzt. Bezüglich der sauren Farbstoffe ergeben die Befunde, daß das Anfärbevermögen, gleichgültig, ob mit alkoholischer oder mit wässeriger Schwefelsäure behandelte Wolle vorliegt, durch heißes Waschen derselben vor dem Färben wesentlich erhöht wird. Jedenfalls gelingt die

[1] Wir haben uns durch Versuche überzeugt, daß Alkohol allein keinerlei farbhindernde oder farbhelfende Rolle bei Wolle spielt.

**Tabelle I.**

| Farbstoffe | Alkoholische Schwefelsäure, warm | | Wässerige Schwefelsäure warm | |
|---|---|---|---|---|
| | kalt gewaschen | heiß gewaschen | kalt gewaschen | heiß gewaschen |
| Parafuchsin | ungefärbt | blaß violettrosa | mittel violettrot | blaß violettrosa |
| Kristallviolett *O* | ungefärbt | blaß violett | mittel violett | blaß violett |
| Azofuchsin *G* neutral | lebhaft rot | dunkelrot | lebhaft rot | lebhaft dunkelrot |
| Azofuchsin *G* sauer | lebhaft rot | — | — | — |
| Fuchsin *S* | fuchsinrot | wie links angegeben | wie links angegeben | wie links angegeben |
| Säuregrün *S F* gelblich | lebhaft gelbgrün | | | |
| Säureviolett 7 *B* | lebhaft violett | | | |
| Patentblau *V* | lebhaft grünblau | | | |

| Farbstoffe | Alkoholische Schwefelsäure kalt | Wässerige Schwefelsäure kalt |
|---|---|---|
| Parafuchsin | blaß violettrosa | blaß violettrosa |
| Kristallviolett *O* | violett | kräftig violett |
| Azofuchsin *G* neutral | blaß rosa | blaß rosa |
| Azofuchsin *G* sauer | dunkel braunrot | dunkel braunrot |

Färbungsverhinderung für basische Farbstoffe bei der mit Alkohol und Schwefelsäure behandelten Wolle am besten und dauerhaftesten. Kalte Behandlung mit alkoholischer oder wässeriger Schwefelsäure und folgendes kaltes Auswaschen verhindert das Anfärben von sauren Farbstoffen in neutraler Flotte, woraus man entnehmen kann, daß in der Kälte die Schwefelsäure von der Wolle in anderer Weise gebunden wird als bei heißer Behandlung. Bezüglich der basischen Farbstoffe lassen die Versuche in diesem Falle keinen sicheren Schluß zu; dagegen befördert die warme Behandlung der Wolle mit Schwefelsäure auch das direkte Anfärbevermögen von Alizarinrot *S* (B. A. S. F.) und Anthracenblau *WG* (B. A. S. F.) auf ungebeizte Wolle. Daß die Wirkung der verdünnten Schwefelsäure eine sehr intensive auf das Färbevermögen der verschiedenen Farbstoffe ist, geht aus der Tatsache hervor, daß beim direkten Zusatz geringer Mengen Schwefelsäure zum neutralen Färbebade das Aufgehen der basischen Farbstoffe sehr stark herabgesetzt, das Aufgehen der sauren Farbstoffe, wie bekannt, stark befördert wird.[1]

Aus den Versuchen geht jedenfalls hervor, daß die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Wolle die basischen Bestandteile dieser Textilfaser neutralisiert, wodurch bei Versuchen des Färbens mit basischen Farbstoffen die Säure dieser Farbstoffe keine Absättigungsmöglichkeit besitzt, ein Anfärben daher nicht gut möglich ist. Das Anfärben von sauren Farbstoffen auf der mit Schwefelsäure behandelten und gründlich gewaschenen Wolle ist wohl am einfachsten auf doppelten Austausch zurückzuführen.

---

[1] Vor kurzem ist ein Patent (B. 32877, Klasse 8 *M*, ausgelegt 26. September 1904) angemeldet worden von M. Becke und Dr. A. Beil auf ein Verfahren, die Aufnahmsfähigkeit von Wolle und wollähnlichen tierischen Haaren für Farbstoffe durch Behandeln mit starker Schwefelsäure zu verändern. Der Beschreibung dieser Anmeldung zufolge soll Wolle zunächst mit konzentrierter Schwefelsäure (66° Bé.) und dann sukzessive mit immer schwächerer Schwefelsäure behandelt werden. Hiedurch wird das Aufnahmsvermögen der Wolle für saure Farbstoffe vernichtet, für basische Farbstoffe erhöht, was im vollkommenen Gegensatze zu dem bisherigen bekannten Verhalten von Säuren und Farbstoffen zu Wolle steht.

Wir haben auch andere Säuren in den Kreis unserer Untersuchungen gezogen, um zu ermitteln, ob die in den vorher beschriebenen Versuchen angeführte Wirkung eine spezifische Schwefelsäurewirkung oder aber eine allgemeine Wirkung der Säuren überhaupt sei. Wir haben zunächst den Einfluß der Salzsäure in ähnlicher Weise studiert, dann die Wirkung der Essigsäure und der Weinsäure. Bei diesen Säuren wurde auf die Art des Waschens der behandelten Wolle nicht weiter Rücksicht genommen; es wurde die Wolle in der $^1/_2$prozentigen alkoholischen oder wässerigen Lösung der Säure jeweilen eine Stunde lang warm behandelt und dann kalt mit destilliertem Wasser bis zum Aufhören der jeweiligen spezifischen Säurereaktion gewaschen. Hierauf wurde in normaler Weise wie bei allen Versuchen ausgefärbt, und zwar in neutraler Flotte der basischen Farbstoffe und in neutraler beziehungsweise saurer Flotte der Säurefarbstoffe. Zur Verwendung kamen hier ebenfalls Parafuchsin, Kristallviolett *O* und Azofuchsin *G*.

Die Wirkung der Salzsäure unter den genannten Umständen ist vollständig analog jener der Schwefelsäure. Die basischen Farbstoffe werden nicht angefärbt, während das Azofuchsin, gleichgültig, ob in neutraler oder saurer Flotte, kräftig anfärbt. Auch hier wirkt alkoholische Salzsäure besser farbverhindernd beziehungsweise farbstärkend als wässerige Salzsäure, auch hier wirkt Salzsäure, dem Färbebade für unbehandelte Wolle zugesetzt, stark farbhindernd für basische, farbstärkend für Säurefarbstoffe.

Fast ganz anders verhält sich die Essigsäure. Es erscheint vollkommen gleichgültig, ob man die Wolle warm in wässeriger oder alkoholischer Flüssigkeit mit Essigsäure vorbehandelt, wenn man nur nachträglich gründlich mit destilliertem Wasser wäscht; die Wolle färbt sich stets in gleicher Weise in neutralen Bädern der basischen Farbstoffe wie unbehandelte Wolle stark, in neutralen Bädern von Azofuchsin nur sehr schwach an. Nur wenn man die Essigsäure beim Färben von unbehandelter Wolle dem Färbebade direkt hinzusetzt, äußert dieselbe eine färbeverhindernde Wirkung für basische, eine farbstärkende Wirkung für Säurefarbstoffe.

Weinsäure nimmt bezüglich ihrer Wirkung auf Wolle und ihr Anfärbevermögen eine Mittelstellung zwischen den Mineralsäuren und Essigsäure ein, indem die in analoger Weise, wie bei den früheren Säuren beschrieben, mit Weinsäure behandelte Wolle nach dem Waschen mit destilliertem Wasser sowohl von basischen als auch von Säurefarbstoffen in neutraler Flotte in mittlerer Intensität angefärbt wird. Es wäre höchstens zu erwähnen, daß die mit alkoholischer Weinsäure behandelte Wolle bezüglich der basischen Farbstoffe eine geringe Farbverhinderung erkennen läßt. Doch ist hier ebenfalls die Tatsache zu bemerken, daß der direkte Zusatz von Weinsäure zur Farbflotte beim Färben von unbehandelter Wolle für basische Farbstoffe eine gewisse Farbverhinderung hervorruft.

Aus diesem Verhalten der Wolle gegenüber Säuren könnte man schließen, daß die von dem einen von uns gemachten Erfahrungen bezüglich des Einflusses aktiver Gruppen der Wolle auf das Färbevermögen dieser Faser eben auf einer Säurewirkung beruht. Es spricht indes dagegen die Tatsache, daß Essigsäureanhydrid ja ebenfalls eine Färbeverhinderung hervorruft, während doch die bei der Behandlung der Wolle mit Essigsäureanhydrid entstandene Essigsäure bei nachfolgendem Waschen der Wolle mit destilliertem Wasser keinerlei Einfluß ausübt. Wenn man zugleich in Betracht zieht, daß die mit alkoholischer Schwefelsäure oder alkoholischer Salzsäure behandelten Wollen gegenüber den mit wässerigen Säuren behandelten doch wesentliche Unterschiede im Anfärbevermögen aufweisen, so muß man daraus schließen, daß die Behandlung der Wolle mit alkoholischen Säuren tiefergehende Umänderungen im Moleküle dieser Faser hervorruft, als durch einfache Säureaufnahme erklärt werden kann.[1]

[1] Wir wollen gleich hier bemerken, daß die Versuche, die Alkylierung der Wolle mit Dimethylsulfat und schwach alkalischen, die Wolle nicht wesentlich alterierenden Mitteln (wie kohlensaures Natron, Pyridin) zu keinem Ziele führten, indem das Dimethylsulfat sofort von der Wolle aufgenommen wurde und trotz verschiedener Behandlung mit Alkohol und Äther der Faser nach einstündiger Einwirkung nur schwer zu entziehen war. Eine Spur rückständigen Dimethylsulfates in der Wolle erzeugt indes im Färbebade beim Kochen saure Reaktion, wodurch keine einwandfreien Resultate erzielt werden. Wäscht man



Die vorstehend gewonnenen qualitativen Resultate sollten nun auch in Bezug auf die absoluten Mengen der von der Faser direkt oder aus Beizsalzen aufgenommenen Säuren verfolgt werden. Gleich bei den ersten Versuchen zeigte es sich indes, daß schon bei einstündigem Kochen der Wolle mit Aluminiumsulfat oder mit verdünnter Schwefelsäure, ja selbst mit Wasser, die Wolle so viel an Gewicht verlor, daß die in der Flotte oder auf der Faser gefundenen Mengen Säuren oder Basen (Tonerde) nicht mehr mit vollem Rechte auf das ursprüngliche Gewicht der Wolle bezogen werden konnten; denn z. B. war eine mit Aluminiumsulfat gebeizte Wolle trotz der nachweislichen Aufnahme von Tonerde und Säure nach einstündigem Kochen wesentlich leichter geworden als die ursprünglich verwendete Wolle.

Daß die Wolle bei dieser Behandlung stets Bestandteile an die Flüssigkeit abgibt, ist lange bekannt; daß dieselbe aber so bedeutende Mengen dieser Bestandteile abgibt, daß Fehler bei der quantitativen Bestimmung von darauf befindlichen Beizen unterlaufen können, dürfte noch niemals berücksichtigt worden sein. Dabei ist nicht außer acht zu lassen, daß die Bestandteile, welche aus der Wolle in die Flotte übergehen, die vorhandene Säure binden; dieser Umstand würde die zu begehenden Fehler bei Zurücktitrierung der Säure eines Bades aufheben, wenn diese Bestandteile nur basische wären und nicht Amidosäuren beziehungsweise deren komplexe Verbindungen mit gleichem Charakter vorstellen würden.

Schon Knecht (l. c.) hat gezeigt, daß bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Schafwolle Leucin, Tyrosin und ähnliche Amidoverbindungen entstehen. Solche Zersetzungsprodukte der Wolle finden sich also jeweilen in der Flotte vor, in welcher die Schafwolle mit Säuren oder sauer reagierenden Salzen behandelt wurde. Nun haben uns einfache Versuche mit reinem Leucin und Tyrosin gezeigt, daß diese in wässeriger

die mit Dimethylsulfat und einem Alkali behandelte Wolle mit destilliertem Wasser, so tritt schon beim Waschen saure Reaktion auf; gelingt es in der Tat, sämtliches Dimethylsulfat mittels Alkohol und Äther zu entfernen und dann das Alkali durch destilliertes Wasser vollständig auszuwaschen, so resultiert eine Wolle, welche sich analog einer unbehandelten Wolle verhält.



Lösung befindlichen Körper sich nicht acidimetrisch bestimmen lassen, da jeder Indikator beim Zufügen des ersten Tropfens einer $^{n}/_{10}$ Säure sofort saure Reaktion anzeigt. Trotzdem alle diese Amidosäuren, wie bekannt, Mineralsäuren binden, tritt sofort saure Reaktion der Flüssigkeit ein, was wohl eben der Absättigung der basischen Eigenschaften der Amidosäure und der hiedurch bedingten Umgestaltung zu einer reinen Säure zuzuschreiben ist. Zugleich schließen aber diese Verhältnisse einen quantitativen Verfolg der Aufnahmsfähigkeit von Säuren und sauren Beizsalzen in dem Maße aus, als die Einwirkung dieser Mittel auf die Wollfaser bei höherer Temperatur und längerer Dauer erfolgt.

In Erkenntnis dieses Umstandes haben wir ebenso wie Mills und Takamine[1] zwei reine Wollsorten und eine mit destilliertem Wasser entschälte Seide nur kalt mit gemessenen Mengen $^{n}/_{10}$ Schwefelsäure, $^{n}/_{10}$ Salzsäure oder $^{n}/_{10}$ Ammoniak geschüttelt und die Abnahme des Gehaltes der betreffenden Flüssigkeit durch Zurücktitrieren nach kurzer oder längerer Einwirkungsdauer bestimmt. Als Indikator hiebei diente Methylorange. Unter diesen Umständen blieb die Aufnahme der Säuren oder des Ammoniaks konstant, gleichgültig, ob das Zurücktitrieren nach wenigen Minuten Berührung der Flüssigkeit mit der Faser oder aber nach längerer Zeit (2 Stunden) erfolgte.

Tabelle II.

| $^{n}/_{10}$ | Wolle I | | | Wolle II | | | Seide | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 5 Minuten | 30 Minuten | 2 Stunden | 5 Minuten | 30 Minuten | 2 Stunden | 5 Minuten | 30 Minuten | 2 Stunden |
| Schwefelsäure . | 5·2 | 5·2 | 5·2 | 4·14 | 4·14 | 4·14 | 0·88 | 0·88 | 0·88 |
| Salzsäure ..... | 3·3 | 3·3 | 3·3 | 2.86 | 2·86 | 2·86 | 0·68 | 0·68 | 0·68 |
| Ammoniak .... | 0·74 | 0·74 | 0·74 | 0·68 | 0·68 | 0·68 | 1·94 | 1·94 | 1·94 |

[1] Journ. Chem. Soc., 1883, 142.

Die Zahlen drücken Prozente der aufgenommenen Säure oder Ammoniak, auf bei 100° C. getrocknete Wolle oder Seide bezogen, aus.

Bestimmt man das Äquivalentverhältnis der so von den zwei Wollsorten und der Seide aufgenommenen Säuren beziehungsweise Ammoniak, so bekommt man nachstehende Werte:

Tabelle III.

| | Ammoniak | Salzsäure | 1/2 Schwefelsäure |
|---|---|---|---|
| Wolle I | 1·0 | 2·0 | 2·4 |
| Wolle II | 1·0 | 2·0 | 2·1 |
| Seide | 6·4 | 1·0 | 2·0 |

Diese Zahlen sind nicht in Einklang zu bringen mit denen, welche Mills und Takamine fanden, indem diese Forscher für Wolle ein Absorptionsverhältnis von 2HCl : 3NaOH und für Seide oder Baumwolle ein Absorptionsverhältnis von 3HCl : 10NaOH fanden. Es geht übrigens auch aus den Versuchen mit den zwei Wollsorten hervor, daß diese miteinander verglichen in Bezug auf die Aufnahmsfähigkeit der Reagentien sich verschieden verhalten, ein Umstand, der zweifelsohne seine Erklärung durch die gewiß recht verschiedene Natur beziehungsweise Zusammensetzung der verschiedenen Schafwollen sowie aber auch durch die verschiedene Vorbehandlung (Reinigung) findet. Letztere Behauptung wird dadurch erhärtet, daß es gereinigte Wollen gibt, welche mit Phenolphtaleïn alkalische Reaktion zeigen und solche, welche dies nicht tun.

Die saure Natur der Wolle bedingt die Möglichkeit der Bildung von Metallsalzen derselben, also die Aufnahmsfähigkeit von Alkalien beziehungsweise Metalloxyden. Wenn daher Behandlungen von Wolle mit kohlensauren Alkalien oder Säuren erfolgen oder selbst die Behandlung der Wolle in mehr

oder weniger hartem Wasser geschieht, ist Gelegenheit zur Bildung solcher Salze gegeben. Solche Wollen werden natürlicherweise bei ihrer Verwendung in der Färberei sich anders verhalten als reine Wollen, welche ihre sauren Gruppen nicht durch Basen abgesättigt haben. Diesem Umstande dürfte das allen Praktikern bekannte, sehr verschiedene Verhalten von Wollsorten in der Färberei zuzuschreiben sein und andrerseits läßt es dieser Umstand begreiflich erscheinen, daß die verschiedenen Wollsorten zur Neutralisation ihrer gebundenen Metalloxyde beziehungsweise Absättigung ihrer eigenen basischen Gruppen sehr verschiedene Mengen von Säuren benötigen werden. Hiedurch findet auch die Tatsache ihre Erklärung, daß die Ansichten über die Menge der beim Färben von Wolle mit sauren Farbstoffen notwendigen Säuremengen sehr schwanken und meistens angegeben wird, daß zum Hervorbringen einer intensiven gesättigten Färbung viel mehr Säure nötig ist, als zum Freimachen der Farbsäure aus dem Farbsalze notwendig erscheint. Wir haben bezüglich der letzterwähnten Tatsache eine Anzahl von Versuchen ausgeführt, indem wir aus zwei vollständig reinen Produkten, dem Kristallponceau (B. A. S. F.) und Litholrot *R* (B. A. S. F.), beide kristallisierte reine Substanzen und absolut frei von Chlor, die entsprechenden Farbsäuren durch reine rauchende Salzsäure in Freiheit setzten. Die entstandenen Niederschläge wurden mit konzentrierter Salzsäure (Kristallponceau) oder mit Wasser (Litholrot) gründlich gewaschen und dann am Wasserbade vollständig getrocknet. Mit diesen absolut chlorfreien Farbsäuren und steigenden Mengen Schwefelsäure wurden nun parallel mit ein und derselben Wolle Färbeversuche ausgeführt, welche das ganz bestimmte Ergebnis lieferten, daß durch einen Zusatz von Säure die Intensität der Färbung nicht im geringsten zugenommen hatte und daß die reine Farbsäure ohne irgend welche Zusätze vollständig ausreicht, die Maximalintensität der Färbung hervorzubringen.

Dasselbe Ergebnis lieferten auch noch Versuche mit den Farbsalzen und Farbsäuren Echtrot *A* und Alizaringelb *GGW*, welche uns in gütigster Weise von den Farbwerken vormals Meister, Lucius & Brüning zur Verfügung gestellt worden sind.

## II. Einfluß von Alkalien und verschiedenen Salzen auf das Anfärbevermögen von Schafwolle.

Den Einfluß wässeriger Alkalien auf Schafwolle haben bereits E. Knecht, Mills und Takamine und F. Breinl (l. c.) studiert. Wir haben infolgedessen nur den Einfluß von alkoholischem Kali auf Wolle einer näheren Untersuchung unterzogen.

Zu diesem Zwecke wurde Schafwolle $^3/_4$ Stunden lang mit einer $^1/_{10}$prozentigen alkoholischen Kalilösung am Wasserbade erhitzt; dann wurde die Wolle rasch zweimal mit Alkohol und dann so lange mit destilliertem Wasser kalt gewaschen, bis nach sechsstündigem Liegenlassen im Waschwasser das letztere keine alkalische Reaktion mehr zeigte. Die Wolle war durch diese Behandlung gelblich geworden, ohne indes sonst in ihrer Struktur verändert worden zu sein. Sie wurde in der schon öfters beschriebenen Weise mit Parafuchsin, Kristallviolett *O*, Azofuchsin *G*, Benzopurpurin 6 *B* *(B)* und Bordeaux extra *(B)* in neutraler Flotte, mit Azofuchsin *G* in schwach essigsaurer, mit Fuchsinbase in stark ammoniakalischer Lösung gefärbt und sodann gründlich warm gewaschen.

Ein Teil der mit alkoholischer Kalilösung behandelten Wolle wurde vor dem Färben durch einige Stunden in mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuertes Wasser eingelegt, hierauf gründlich bis zum Aufhören der sauren Reaktion gewaschen und in Benzopurpurin 6 *B* in neutralem Bade ausgefärbt; die erzielten Färbungen waren, parallel neben solchen auf unbehandelter Wolle, folgende (siehe Tabelle IV).

Die beiden letztgenannten Farbstoffe, Benzopurpurin 6 *B* und Bordeaux extra, färben besonders lebhaft in alkalischem Bade an. Dieses lebhafte Anfärben tritt nun auch bei der mit alkoholischem Kali behandelten Wolle ein, woraus zurückgeschlossen werden kann, daß die Wolle in der Tat Alkali aufgenommen hat, welches indes, wie es scheint, auch gegenüber schwächeren Säuren festgehalten wird. Eine spezifisch andere Wirkung der alkoholischen Kalilauge gegenüber der wässerigen konnte also nicht konstatiert werden.

Tabelle IV.

| Farbstoffe | Alkoholisches Kali, heiß behandelte Wolle | Alkoholisches Kali und mit Essigsäure nachbehandelte Wolle | Unbehandelte Wolle |
|---|---|---|---|
| Parafuchsin | normal fuchsinrot | — | — |
| Kristallviolett | normal tiefviolett | — | — |
| Azofuchsin neutral | ungefärbt | — | — |
| Azofuchsin sauer | tief braunrot | — | — |
| Fuchsinbase ammoniakalische Lösung | fuchsinrosa | — | fuchsinrosa |
| Benzopurpurin 6 *B* neutral | lebhaft rotorange | lebhaft rotorange | hell lachsfarben |
| Bordeaux extra neutral | lebhaft violettrot | — | blaß violettrot |

In der früher zitierten Abhandlung des einen von uns wurde die Ansicht ausgesprochen, daß die Wirkungsweise der alkoholischen Schwefelsäure und der anderen dort angeführten Mittel auf eine Anhydrisierung zurückgeführt werden könnte. Aus diesem Grunde haben wir versucht, auch andere wasserentziehende Mittel, z. B. Chlorzink, in $^1/_{10}$ prozentiger wässeriger oder alkoholischer Lösung eine Stunde lang am Wasserbad auf Schafwolle einwirken zu lassen. Die in üblicher Weise dann gewaschene und in den öfters schon genannten Farbstoffen ausgefärbte Wolle ergab in der Tat einen merklichen Unterschied in den Färbungen, je nachdem die Wolle in alkoholischer oder wässeriger Chlorzinklösung behandelt worden war, und zwar im Sinne der Wirkung der wässerigen und alkoholischen Mineralsäuren. Die mit alkoholischer Chlorzinklösung behandelte Wolle ergab mit basischen Farbstoffen eine geringere, mit Azofuchsin *G* in neutraler Lösung eine bessere Färbung gegenüber der mit wässeriger Chlorzinklösung behandelten Schafwolle.

Da aus den bereits oben angeführten Gründen die quantitativen Beizversuche mit Aluminium-, Chrom- und Eisenoxydulsulfat nicht durchgeführt werden konnten (wir haben uns in zahlreichen Versuchen bemüht, die Beizvorgänge quantitativ zu verfolgen, jedoch leider stets vergeblich), beschlossen wir, uns über die Wirkung von vorher mit wässeriger oder alkoholischer Schwefelsäure behandelter Wolle auf die Aufnahmsfähigkeit von Beizen dadurch Aufschluß zu verschaffen, daß wir die so behandelten und gebeizten Wollproben nach dem gründlichen Waschen in destilliertem Wasser in verschiedenen Farbstoffen ausfärbten. Zu diesem Zwecke wurde unbehandelte oder in angegebener Weise mit wässeriger oder alkoholischer Schwefelsäure vorbehandelte und gründlich gewaschene Wolle eine Stunde lang mit den $^1/_{10}$molekularen Lösungen von Aluminium-, Chrom- und Eisensulfat gekocht, hierauf die Faser bis zum Aufhören der Schwefelsäurereaktion mit destilliertem Wasser gewaschen und in Alizarinrot *S* (B. A. S. F.) oder Anthracenblau *WG* (B. A. S. F.) ausgefärbt. Die Proben wurden dann noch 5 Minuten im schwachen Seifenbade bei 80° C. geseift und dann gewaschen. Hiebei ergab sich nun, daß die verschiedenen Färbungen auf mit Chromsulfat gebeizter Wolle keinerlei Verschiedenheiten aufwiesen, daß hingegen bei der mit Aluminiumsulfat gebeizten Wolle durch die vorherige Behandlung, gleichgültig, ob dieselbe in Alkohol oder Wasser vorgenommen wurde, ein kräftigeres Aufziehen, bei der mit Eisensulfat gebeizten Wolle durch die Vorbehandlung mit Schwefelsäure ein schwächeres Aufziehen der Farbstoffe gegenüber der nicht mit Säure behandelten, aber gebeizten Wolle zu konstatieren war.

Um die Wirkung dieser einzelnen Beizen auf die gewöhnlichen basischen und sauren Farbstoffe (Parafuchsin, Kristallviolett, Azofuchsin) kennen zu lernen, wurden die wie vorstehend angegeben gebeizten, aber sonst unbehandelten Wollen vergleichsweise mit ungebeizten Wollen in neutralen Bädern dieser Farbstoffe ausgefärbt, wobei sich ergab, daß in der Tat die mit Aluminiumsulfat gebeizte Wolle das Aufgehen der basischen Farbstoffe gründlich verhindert, dagegen jenes des Azofuchsins besonders verstärkt. Behandelt man so mit

Aluminiumsulfat gebeizte Wolle mit einer verdünnten Ammoncarbonatlösung, so schlägt die Wirkungsweise gegenüber den genannten Farbstoffen wieder in entgegengesetzter Weise um, indem die basischen Farbstoffe stark, das Azofuchsin fast gar nicht anfärben. Genau dieselben Verhältnisse ergeben sich beim Anfärben von mit Chromsulfat oder mit Eisensulfat gebeizter, sonst unbehandelter Wolle in den Säure- und basischen Farbstoffen. Auch das Verhalten von mit Aluminiumsulfat gebeizter, sonst unbehandelter Wolle gegenüber den in Säurefarbstoffe übergeführten basischen Farbstoffen (Fuchsin *S*, Säuregrün *SF*, Säureviolett 7 *B*, Patentblau *V*) ist ganz ähnlich jener der mit Säuren allein behandelten Wolle; beim Ausfärben mit diesen Farbstoffen in neutraler Flotte werden sie alle kräftig von der Faser aufgenommen.

Um die Wirkung anderer, sonst schwächer wirkenden Säuren in Form ihrer neutralen Aluminiumsalze auf Wolle kennen zu lernen, wurde unbehandelte Wolle wieder eine Stunde lang mit $^1/_{10}$molekularen Lösungen von Aluminiumacetat oder Aluminiumtartrat kochend behandelt, die Wolle hierauf gründlich bis zum Aufhören der sauren Reaktion gewaschen und dann wieder in den verschiedenen Farbstoffen ausgefärbt, wobei zu bemerken ist, daß die Alizarinfärbungen wieder schwach geseift wurden.

Tabelle V.

| Farbstoffe | Aluminiumacetat | Aluminiumtartrat |
|---|---|---|
| Alizarinrot *S* | gelblich krapprot | tief rotorange |
| Kristallviolett *O* | blaßviolett | blaßrot |
| Azofuchsin *G*, neutral | blaßrosa | tief violettrot |
| Azofuchsin *G*, sauer | violettrot | tief violettrot |
| Fuchsin *S* | lichtrosa | fuchsinrot |
| Säuregrün *S F* gelblich | lichtgrün | lebhaft gelbgrün |
| Säureviolett 7 *B* | mittel blauviolett | lebhaft violett |
| Patentblau *V* | licht meergrün | lebhaft grünblau |

Bei der mit Aluminiumacetat gebeizten und gewaschenen Wolle könnte man annehmen, daß die sauren Gruppen der Wolle durch Aluminiumhydroxyd abgesättigt sind, während die basischen Gruppen mit Essigsäure abgestumpft wurden; unter Berücksichtigung des Verhaltens der Essigsäure bei den Versuchen mit Säuren und Wolle allein müßte indes die Essigsäure so lose gebunden erscheinen, daß sie durch das Waschen mit Wasser entfernt werden muß, so daß schließlich wohl die sauren Gruppen der Wolle abgestumpft, die basischen jedoch erhalten geblieben sind, der ganze Charakter der so behandelten Wolle also ein basischerer geworden ist. Unter Berücksichtigung dieser Voraussetzung müßte ein Auffärben von basischen Farbstoffen nach der Färbetheorie der einfachen Salzbildung nicht zu stande kommen können, während andrerseits der basische Charakter der nunmehr vorliegenden Wolle auch das Aufgehen von sauren Farbstoffen in neutraler Flotte verhindern müßte, daß also eine solche Wolle zum Färben mit direkten (nicht Beizen-) Farbstoffen einfach nicht brauchbar wäre. Dies ist auch, wie die Versuche gelehrt haben, der Fall.

Die Erfahrungen beim Studium der Einwirkung der Weinsäure auf das Färbevermögen von unbehandelter Wolle mit direkt ziehenden Farbstoffen ließen andrerseits schließen, daß, da diese Säure nicht so leicht beim Waschen ganz entfernbar ist, ein mindestens mittleres Anfärben von sauren Farbstoffen in neutraler Flotte auch bei Anwendung dieser Säure als Aluminiumtartrat gestatten würde. Ein Blick auf die vorstehende Tabelle zeigt auch, daß diese Voraussetzungen nahezu vollständig eingetroffen sind, daß also auch hier einfache Salzbildungsvorgänge das Zustandekommen der Färbungen erklären können.

### III. Einfluß des Hydratationsvorganges beim Kochen von Wolle mit Wasser, Säuren oder Salzen und der dabei entstandenen Spaltungsprodukte der Faser auf das Zustandekommen von Färbungen.

E. Knecht (l. c.) hat in seinen ausgezeichneten Untersuchungen über Färbereivorgänge stets darauf hingewiesen, daß die Zersetzungsprodukte der animalischen Fasern, speziell

der Wolle, beim Anfärben dieser Textilfaser eine wichtige Rolle spielen. So fand er zuerst, daß beim Färben mit basischen Farbstoffen das Cl derselben sich quantitativ im neutralen Färbebade gebunden an Wollbestandteilen vorfindet. Ferner geht aus seinen Untersuchungen hervor, daß in geringem Grade unter dem Einfluß von verdünnten Säuren, in weit größerer Menge beim Behandeln der Wolle mit Alkalien sich Zersetzungsprodukte der Wolle bilden, welche in $H_2O$ löslich und nicht koagulierbar sind, dagegen die Eigenschaft besitzen, mit substantiven Farbstoffen in neutralen oder schwach sauren Lösungen schwer lösliche Farblacke zu erzeugen und auch mit Gerbsäure und Kaliumbichromat Fällungen zu liefern. Diesen Zersetzungsprodukten der Wolle schreibt er die Eigenschaften von löslichen Proteïden zu. Außerdem findet Knecht, daß bei allen solchen Zersetzungen von Wollsubstanz auch Amidosäuren entstehen (Leucin, Tyrosin etc.) und stellt insbesondere schon fest, daß Leucin sowohl als auch Tyrosin in saurer Lösung mit Säurefarbstoffen keinen Niederschlag geben; endlich hat E. Knecht auch mitgeteilt, daß Somatose oder mit Pepsin verdautes Eiweiß ebenfalls die Eigenschaften besitzt, Farbstoffe zu fällen und daß alle mit Wollbestandteilen erzeugten Farblacke in Wasser nicht ganz unlöslich sind, wodurch das Nichtausfärben der Farbbäder erklärt wird.

Aus dem früher Gesagten und besonders dem zuletzt Besprochenen ist zu entnehmen, daß E. Knecht der Wolle selbst bei den Färbevorgängen eine wesentliche Rolle zuschreibt; es erklärt dies aber nicht die Frage, weshalb er die abgespaltenen Bestandteile der Wollsubstanz bei seinen Studien über die Aufnahmsfähigkeit und Haltbarkeit von Säuren nicht berücksichtigte. Daß die aus der Wolle beim Behandeln mit Säuren in Lösung gegangenen Bestandteile neutralisierend auf die noch in Lösung befindliche Säure einwirken, ist wohl zweifellos; daß solche den Charakter von Amidosäuren tragende Verbindungen die Titration von Säuren indes unmöglich machen, haben wir schon im vorhergegangenen Kapitel gezeigt.

Die Resultate E. Knecht's über die leichte Zersetzlichkeit der Wollsubstanz in kochenden Flüssigkeiten verschiedener Natur können wir vollinhaltlich bestätigen. Schon einstündiges



Kochen von Wolle mit destilliertem Wasser ergibt nicht unbedeutende Mengen an wasserlöslichen Wollbestandteilen, welche analoge Eigenschaften besitzen, wie sie Knecht seiner Lanuginsäure zuschreibt. In weitaus größerem Maße tritt die Bildung von solchen löslichen Zersetzungsprodukten der Schafwolle ein, wenn man ganz verdünnte Säuren (Mineralsäuren) oder Beizsalze innerhalb der gleichen Zeit und gleichen Umständen auf die Wolle einwirken läßt, was ja auch bei der eine Hydratation so fördernden Wirkung der Säuren nur zu erwarten ist. Um so unerklärlicher erscheint die Angabe in Lehrbüchern für Färberei, daß Schafwolle durch kochende verdünnte Säuren weniger angegriffen wird als durch reines Wasser. Bei allen Färbevorgängen mit Schafwolle findet also von allem Anfang der Behandlung an eine fortlaufende, mehr oder weniger intensive Hydratation der Wollsubstanz statt, unter konstanter Bildung von in Wasser mehr oder weniger leicht löslichen Spaltungsprodukten.

Die verschiedenen Studien über die Hydratation von Eiweißkörpern und diesen nahestehenden Substanzen haben bekanntlich das Resultat ergeben, daß diese Körper im wesentlichen unter Aufnahme von Wasser in Amidosäuren verschiedener Art zerfallen, zunächst in komplexere, dann in einfachere, und daß man rückschließend diese Substanzen als mehr oder weniger tiefgehende Anhydrisierungsprodukte dieser Amidosäuren auffassen kann. Die Eigenschaften der Hydratationsprodukte der Wollsubstanz werden sich demgemäß immer mehr von den ursprünglichen Eigenschaften der Wolle entfernen, je weiter die Hydratation vorgeschritten ist.

Es ist deshalb von großem Interesse, das Verhalten der verschiedenen Zersetzungsprodukte der Schafwolle gegenüber Farbstoffen und Beizen kennen zu lernen. Wir haben daher eine Reihe uns zugänglicher Amidosäuren zunächst dahin geprüft, ob deren wässerige Lösungen mit Lösungen von $^1/_{10}$ molekularem Aluminiumsulfat oder Tannin in der Kälte oder in der Wärme Niederschläge zu liefern im stande sind. Hiebei wurden die Verhältnisse stets so gewählt, daß die Amidosäuren im Überschuß vorhanden waren. Es ergaben nun mit Aluminiumsulfat bei Kochhitze:

*a)* keine Fällungen: Glykokoll, Alanin, *p*-Amidobenzoesäure;
*b)* eine schwache Trübung: Leucin;
*c)* deutliche Fällungen: Tyrosin, Asparagin und Anthranilsäure.

Tanninlösung erzeugte nur in der Tyrosinlösung eine schwache Trübung.

Mit den neutralen Lösungen von Kristallviolett *O*, Parafuchsin, Kristallponceau und Azofuchsin *G* sowie mit Essigsäure schwach angesäuerten Lösungen von Kristallponceau oder Azofuchsin ergaben Glycocoll, Alanin, Leucin, Tyrosin, Glutaminsäure keine Fällungen; auch schieden sich hiebei aus konzentrierten Lösungen die schwer löslichen Amidosäuren (Tyrosin, Leucin) beim Abkühlen der Flüssigkeit in farblosen Kristallen wieder ab.

Hingegen ergaben sämtliche drei Amidobenzoesäuren in konzentrierter Lösung kristallinische, intensiv gefärbte Niederschläge mit den neutralen Lösungen von Kristallviolett *O* oder Parafuchsin sowie mit den schwach essigsauren Lösungen von Azofuchsin *G*. Diese Niederschläge lösen sich in mehr Wasser oder Alkohol wieder auf; auch kann man schön gefärbte Kristallisationen erzeugen, wenn man heiß gesättigte Lösungen derselben Amidosäuren mit den genannten Farbstofflösungen tingiert und die Flüssigkeit hierauf abkühlen läßt. Die quantitative Verfolgung dieses Gegenstandes ist noch in Durchführung.

Wie verschieden die Amidosäuren, welche die Amidogruppe in einem der aliphatischen Reihe angehörigen Radikale besitzen, sich gegenüber jenen Amidosäuren, welche die Amidogruppe im Benzolrest stehen haben, verhalten, zeigt die verschiedene Fähigkeit dieser Säuren, die Färbung von Wolle mit Säurefarbstoffen zu verhindern oder zu befördern. Setzt man den neutralen Azofuchsinfärbebädern je 0·2 bis 0·5 *g* der verschiedenen Amidosäuren zu und versucht in diesen Färbebädern durch 20 Minuten kochend gleiche Mengen Wolle anzufärben, so zeigt es sich, daß bei den Proben mit den aliphatischen Amidosäuren und auch Tyrosin ein Aufgehen des Farbstoffes nicht stattfindet, bei den Proben mit Amidobenzoesäuren sowie auch mit Amidosalicylsäure eine kräftige

Färbung zu stande kommt. Trotzdem nun alle Amidosäuren gegenüber den gewöhnlichen Indikatoren sich als neutral erwiesen, tritt doch beim Anfärben die saure Wirkung der Amidobenzoesäuren gegenüber den aliphatischen Amidosäuren und dem Tyrosin zu Tage.

Um den Einfluß komplizierterer Zersetzungsprodukte der Eiweißkörper auf den Vorgang bei der Färbung von Schafwolle kennen zu lernen, haben wir noch Versuche mit Pepton (Witte) und Kölner Leim ausgeführt, welche Materialien gegenüber den Indikatoren sich als neutral erwiesen. Hiebei zeigte es sich, daß das Pepton (Witte) in wässeriger, filtrierter Lösung mit den neutralen Lösungen basischer Farbstoffe und mit der Lösung von Azofuchsin nach schwachem Ansäuern mit Essigsäure gefärbte Niederschläge ergab, welche sich in heißem Wasser auflösen und beim Erkalten dann wieder abscheiden, während Leim keinerlei Fällung in den Farbstofflösungen hervorbrachte. Setzt man das Pepton (Witte) oder Leim den neutralen Farbflotten zu und färbt in denselben Wolle aus, so wird die Wolle durch die basischen Farbstoffe intensiv, durch Azofuchsin bei neutraler Flotte fast gar nicht, in schwach essigsaurer Flotte jedoch intensiv angefärbt; da nun in den Pepton enthaltenden Farbflotten gleich anfangs Niederschläge entstanden waren und diese befürchten ließen, daß die Wolle diese Niederschläge nur äußerlich aufnimmt, so wurden die gefärbten Wollproben dann noch einem 10 Minuten langen, schwachen Seifen unterworfen, wobei die mit basischen Farbstoffen gefärbten Wollproben etwa 50 % der Färbung verloren, während die mit Azofuchsin in saurer Lösung erhaltenen Färbungen gar nicht gelitten hatten.

Daraus geht hervor, daß Peptone im Farbbade bei basischen Farbstoffen nur ein unechtes Färben, bei sauren Farbstoffen in neutraler Flotte gar keine Färbung (keine Säurewirkung), in schwach saurer Flotte jedoch die normale echte Färbung zu stande kommen lassen.

Damit wäre nachgewiesen, daß das beim Färben von Schafwolle in der Flotte sich bildende peptonartige Spaltungsprodukt nicht nur das unechte Aufgehen von basischen Farbstoffen, sondern damit im Zusammenhange auch das Abreiben so

gefärbter Wollproben verursacht. Eine Säurewirkung kommt jedoch dem Pepton nicht zu.

Die sich beim Kochen von Wolle mit Wasser oder mit verdünnten Säuren bildenden löslichen Zersetzungsprodukte derselben zeigen rein abgeschieden alle Reaktionen eines Peptons (wässerige Lösung in der Hitze nicht koagulierbar, mit Alkalien, Säuren oder Alkalisalzen, Essigsäure und Blutlaugensalz entstehen keine Niederschläge; fällbar durch ammoniakalische Bleizuckerlösung, Tannin, Pikrinsäure, mit Millon's Reagens Albuminreaktion, zeigt Reaktion mit *p*-Diazobenzolsulfosäure, Violettrosafärbung durch Natronlauge und Kupfersulfat u. s. w.) und wird durch deren Bildung manche Erscheinung in der Färberei der Wolle verständlich.

Wir wollen noch einen Versuch anführen, welchen wir zur Stütze unserer Anschauung ausgeführt haben. Wolle wurde in neutraler Flotte von Azofuchsin *G* 4 Stunden lang unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht. Die Wolle war nicht wesentlich angefärbt worden. Als wir die klar filtrierte Flotte nach dem Einengen mit Essigsäure schwach ansäuerten, fiel ein intensiv rot gefärbter Niederschlag aus.

Durch die schöne Untersuchung von H. Pauli und A. Binz[1] ist nachgewiesen worden, daß der Tyrosingruppe in der animalischen Faser die Fähigkeit zukommt, mit Diazoniumverbindungen unter Farbstoffbildung zu kuppeln. Dem Tyrosin kommt auch, wie oben gezeigt, die Fähigkeit zu, Aluminiumsulfat in der Hitze zu zerlegen; die aromatischen Amidosäuren zeigen die Fähigkeit, schwerer lösliche Verbindungen mit den Farbstoffen einzugehen: »Sollte nicht also den zyklischen Verbindungen, besonders den aromatischen Gruppen im Keratin die färbechemischen Eigenschaften dieses eiweißähnlichen Körpers zukommen?«

Aus all den vorliegenden Versuchen und den Versuchen anderer geht hervor, daß bei den Vorgängen des Färbens der Schafwolle eine allmählich fortschreitende Hydratation dieses eiweißähnlichen Körpers stattfindet und daß dies um so mehr der Fall ist, wenn in Gegenwart der die Hydratation befördernden

---

[1] Zeitschrift für Farben- und Textilchemie, III. Jahrg., 373.

Mineralsäuren gearbeitet wird. Durch diese fortschreitende Hydratation findet unter Gewichtsverlust der Wolle eine fortwährende Aufschließung und Neubildung chemisch aktiver Gruppen statt. Dieser Vorgang kann sich so lange fortsetzen, bis die Wolle vollständig in Lösung gegangen ist. Der Hydratationsvorgang würde nach den gemachten Beobachtungen so verlaufen, daß sich jeweilen noch komplizierter zusammengesetzte, aber bereits in Wasser lösliche Gruppen (peptonartige Körper) neben den letzten Spaltungsprodukten (Amidosäuren) bilden, von welchen die ersteren in Abwesenheit von Säuren schädigend auf die Echtheit der Färbungen wirken. In diesem Sinne kann die Anwesenheit eines Überschusses von freier Säure nützlich wirken, ohne daß hiedurch die Farbintensität erhöht würde.

Die angeführte Aufschließung beziehungsweise Hydratation erscheint unter diesem angeführten Gesichtspunkte bei Schafwolle geradezu notwendig, da diese Faser bei niederer Temperatur, wie bekannt, nicht gut angefärbt wird und die höhere Temperatur gewiß die Hydratation nur befördert.

Es ist ja durchaus nicht unmöglich, daß die Schafwolle eine Anhydroverbindung darstellt, welche erst beim Erwärmen mit Wasser oder wässerigen Lösungen sich aufzuspalten, zu hydratisieren beginnt und hiedurch erst, aktive Gruppen erhaltend, anfärbbar wird.

Von letzterem Gesichtspunkt ausgehend, versuchten wir, unbehandelte und mit wässeriger oder alkoholischer Schwefelsäure warm vorbehandelte und kalt gewaschene Wolle mit Azofuchsin *G* (Natriumsalz) und mit der reinen Säure des Kristallponceau kalt anzufärben. Die Proben mit Azofuchsin lagen 17 Stunden im Farbbade, jene mit der Säure des Kristallponceaus 5 Stunden im Färbebad. Das Resultat war nach dem Waschen mit kaltem Wasser nachstehendes:

Tabelle VI.

| Farbstoff | Unbehandelte Wolle | Mit $^1/_2$ prozentiger wässeriger Schwefelsäure behandelte Wolle | Mit $^1/_2$ prozentiger alkoholischer Schwefelsäure behandelte Wolle |
|---|---|---|---|
| Azofuchsin *G* (Natriumsalz) | mittel gefärbt | intensiv gefärbt | intensiv gefärbt (Farbbad nahezu ausgezogen) |
| Kristallponceau (Säure) | mittel gefärbt | intensiv gefärbt | intensiv gefärbt |

Nun wurden diese Proben gleichartig 5 Minuten beinahe kochend geseift und da zeigte es sich, daß alle Proben auf unbehandelter oder mit wässeriger Schwefelsäure vorbehandelter Wolle nahezu vollständig entfärbt wurden, während die mit alkoholischer Schwefelsäure vorbehandelte und gefärbte Wolle ihre Färbung in lebhaftester Weise festgehalten hatte.

Ergab sich schon hieraus ein wesentlich anderes Verhalten der mit alkoholischer Schwefelsäure vorbehandelten Wollen, so erscheint es nicht unwahrscheinlich, daß auch bei dem Vergleichsfärben dieser Wollen mit unbehandelter Wolle und mit mit wässeriger Schwefelsäure vorbehandelten Wollen mit Farbsäuren oder deren Natriumsalzen, in letzterem Falle selbst in Gegenwart von freier Mineralsäure, im Farbbad in der Wärme Färbungen entstehen, welche sich gegenüber warmen Seifenlösungen verschieden verhalten werden. Diese Voraussetzung erwies sich als vollkommen zutreffend. Es wurde, wie schon öfters beschrieben, mit alkoholischer Schwefelsäure und mit wässeriger Schwefelsäure vorbehandelte Wolle und nicht vorbehandelte Wolle parallel in den Farbsäuren von Echtrot *A*, Alizaringelb *G G W* sowie in Orange II (Natriumsalz) kochend ausgefärbt und die entstandenen Färbungen in gleicher Weise einem Seifen bei 90 bis 95° C. unterworfen. Die unbehandelte Wolle wurde unter Zusatz von normalen Mengen an Schwefelsäure ausgefärbt. Nach dem Ausfärben erschienen sämtliche Wollproben intensiv gefärbt. Nach der Seifenbehandlung indes

erschienen nur die Proben, welche auf mit alkoholischer Schwefelsäure vorbehandelter Wolle ausgeführt wurden, intensiv gefärbt, während die Proben mit nicht vorbehandelter Wolle oder jene, welche mit wässeriger Schwefelsäure behandelt worden waren, die Färbung nahezu vollständig verloren.

Hieraus ergibt sich neuerdings, daß die Vorbehandlung der Schafwolle mit Alkohol und Schwefelsäure eine chemische Veränderung der Schafwolle bewirkt, infolge welcher eine viel festere Bindung der Farbsäuren zu stande kommt; mit anderen Worten, daß diese Vorbehandlung der Wolle die auf derselben mit Säurefarbstoffen erzeugten Färbungen, ohne Rücksicht auf den angewendeten Farbstoff selbst, walkechter gestaltet.

Ob diese Veränderung der chemischen Eigenschaften der Wolle auf einer Veresterung der Carboxylgruppe oder auf einer inneren Anhydrisierung (vielleicht Lactonbildung) beruht, kann vorläufig nicht entschieden werden. Es hat indes den Anschein, daß die Wolle durch diese Behandlung ihrer sauren Eigenschaften mehr oder weniger beraubt würde, wodurch sie basischer und besonders befähigt würde, Mineralsäuren kräftig festzuhalten. Eine solche salzartige Verbindung würde sich mit den gewöhnlichen basischen Farbstoffen nicht weiters unter Bildung einer gefärbten Faser umsetzen, hingegen mit den Natriumsalzen der Farbsäuren unter Entstehung von Natriumsalzen der Mineralsäuren und Farbsäureverbindungen der Wolle vereinigen. Dies würde auch die Stabilität der auf diesem Wege erzeugten Färbungen erklären, gleichwie die Beständigkeit von Salzen der Amine eine größere sein wird wie diejenige der Salze der Amidosäuren.

# Über den Äthoxylacetaldehyd und ein Kondensationsprodukt desselben mit Formaldehyd

von

**Alfred Klüger.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. Mai 1905.)

Schon Pinner[1] hatte versucht, aus dem von ihm aus Bromacetal dargestellten Oxyacetal

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH\left\langle\begin{array}{l} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{array}\right. \end{array}$$

durch Abspaltung von zwei $C_2H_5OH$ unter dem Einflusse von Eisessig den erwarteten Glykolaldehyd $\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ COH \end{array}$ zu erhalten, doch war ihm dessen Reindarstellung nicht gelungen, da er den Aldehyd nicht abzuscheiden vermochte.

Vor mehreren Jahren hatte Prof. Ad. Lieben Herrn Dr. Leiser im hiesigen Laboratorium veranlaßt, den Versuch zu machen, ob sich durch Behandlung des einst von Lieben aus Dichloräther gewonnenen Äthoxylacetals (Biäthoxyläther)[2]

$$\begin{array}{l} CH_2OC_2H_5 \\ | \\ CH\left\langle\begin{array}{l} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{array}\right. \end{array}$$

---

[1] Berl. Ber. 5, 150.

[2] Ann. d. Chem. u. Pharm., 146, S. 196.

mit verdünnten Säuren der Glykolaldehyd $\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ COH \end{matrix}$ gewinnen lasse. Es gelang zwar, unter Abspaltung von Alkohol einen Aldehyd zu erhalten, der sich aber aus der wässerigen Lösung nicht abscheiden ließ. Dagegen konnte durch Oxydation mit Silberoxyd der gelöste Aldehyd in das Silbersalz einer Säure $\begin{matrix} CH_2OC_2H_5 \\ | \\ COOH \end{matrix}$ übergeführt werden, woraus sich ergab, daß von den drei Äthoxylgruppen des Ausgangsproduktes nur zwei als Alkohol abgespalten worden waren und der entstandene Aldehyd als Äther des Glykolaldehydes, d. i. als Äthoxylacetaldehyd (Äthylglykolaldehyd) $\begin{matrix} CH_2OC_2H_5 \\ | \\ COH \end{matrix}$ zu betrachten sei. Herr Dr. Leiser hat damals die Arbeit nicht weiter fortgesetzt und mit seinem Einverständnis habe ich auf Prof. Lieben's Aufforderung die Weiterführung der Arbeit übernommen.

---

Das als Ausgangsmaterial benutzte Äthoxylacetal stellte ich mir nach der von Lieben[1] angegebenen Methode dar, wobei ich nur insofern von Lieben's Verfahren etwas abwich, als ich statt des von Alkohol durchtränkten Kristallbreies von Natriumäthylat trockenes, von Alkohol befreites Natriumäthylat, und zwar sowohl zur Darstellung des Zwischenproduktes (Chloracetal) als auch des Endproduktes (Äthoxylacetal) in Anwendung brachte.

Der Hergang war folgender: In einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben befand sich trockenes Natriumäthylat in einer für die Reaktion

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ C\left\langle\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right. \\ | \\ OC_2H_5 \end{matrix} + C_2H_5ONa = \begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH\left\langle\begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix}\right. \end{matrix} + NaCl$$

---

[1] A., 146, 180 ff.

etwas überschüssigen Menge. Auf dieses wurde tropfenweise, da die Reaktion besonders anfangs sehr stürmisch vor sich geht und äußere Kühlung notwendig macht, mittels eines Tropftrichters Dichloräther einwirken gelassen. Eine schwache Salzsäureentwicklung wurde nur dann bemerkt, wenn der zur Reaktion verwendete Dichloräther infolge teilweiser Zersetzung nicht ganz rein war. Zur Vollendung der Reaktion wurde noch einige Stunden auf dem Wasserbade gekocht, von dem entstandenen Chlornatrium sowie dem nicht in Reaktion getretenen überschüssigen Natriumäthylat abgesaugt und schließlich wurde das Filtrat, ein hellbraunes Öl, durch zirka drei Stunden auf dem Wasserbade mit einer nicht zu verdünnten Kalilösung erhitzt. Das Chloracetal wurde hierauf in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung über Chlorcalcium getrocknet und schließlich der Destillation unterworfen, wobei das Chloracetal bei 156° überging. Die Ausbeute hing von der Reinheit des als Ausgangsmaterial verwendeten Dichloräthers ab und war nur, wenn letzteres absolut frei von Zersetzungsprodukten war, eine nahezu theoretische.

Minder befriedigend gestaltete sich das Verfahren, als ich das Reaktionsprodukt, statt es nach Lieben, mit Alkalilösung zu kochen, bloß einer Wasserdampfdestillation unterwarf, wodurch die Ausbeute stark reduziert wurde. Das auf diese Weise von mir erhaltene Chloracetal stimmte hinsichtlich seines Siedepunktes sowie seiner sonstigen chemischen und physikalischen Eigenschaften mit dem von Lieben beschriebenen völlig überein.

Auch bei der Darstellung des Äthoxylacetals verwendete ich von Alkohol befreites trockenes Natriumäthylat. In einer schwer schmelzbaren Röhre wurde zu etwas über 1 Molekül Natriumäthylat 1 Molekül Chloracetal hinzugegeben, wobei schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Braunfärbung des Chloracetals, im übrigen aber selbst bei wochenlangem Stehen nicht einmal eine kleine Temperaturerhöhung eintrat und bei einem diesbezüglichen Versuche das angewandte Chloracetal quantitativ zurückgewonnen wurde. Auch ein tagelanges Erhitzen in mit Rückflußkühler versehenem Kolben auf dem Ölbade bis 150° führte nicht zur Bildung von Äthoxylacetal.

Ich erhitzte deshalb im zugeschmolzenen Rohr durch etwa 20 Stunden (längeres Erhitzen verringert die Ausbeute) auf 150°. Das erkaltete rein weiße Reaktionsprodukt wurde in Wasser aufgenommen, wobei sich das Äthoxylacetal als eine auf dem Wasser schwimmende Schicht abschied. Diese wurde mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und, nachdem von diesem abfiltriert worden, einer Destillation unterworfen, wobei sich nur eine sehr geringe Menge des von Lieben als Nebenprodukt erwähnten Essigäthers ergab. Das Äthoxylacetal wurde noch eine halbe Stunde mit metallischem Natrium zur Zerstörung etwa noch vorhandener Chlorverbindungen erhitzt und nach erfolgter Filtrierung von abgeschiedenem Chlornatrium sowie des im Überschusse verwendeten Natriums der fraktionierten Destillation unterworfen, wobei das reine Produkt bei 164° als wasserhelle Flüssigkeit überging und durch Elementaranalyse mit dem von Lieben dargestellten als identisch sich erwies. Wenn man bei Herstellung des Äthoxylacetals alkoholisches Natriumäthylat verwendet, wie man es durch Eintragen von metallischem Natrium in absoluten Alkohol erhält, so macht sich der Übelstand bemerkbar, daß der Alkohol mit dem entstandenen Äthoxylacetal gemischt ist und letzteres sich selbst bei starker Verdünnung mit Wasser nicht ganz vollständig abscheidet, ein Übelstand, der bei der Anwendung alkoholfreien Natriumäthylates von selbst ausgeschlossen ist.

**Darstellung des Äthoxylacetaldehydes in wässeriger Lösung.**

In einem kleinen Kölbchen wurden 10 *g* Äthoxylacetal mit dem zwei- bis dreifachen Volum schwach angesäuerten Wassers, welches auf die Weise bereitet wurde, daß auf zirka 250 $cm^3$ Wasser zwei Tropfen konzentrierter Schwefelsäure kamen, versetzt. Das leichtere Äthoxylacetal überschichtete das Wasser und nun wurde über dem Drahtnetze solange am Rückflußkühler gekocht, bis nach vorübergehend eingetretener milchiger Trübung die Trennungsfläche verschwand und eine einheitliche, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit resultierte. Die Reaktion ist in ungefähr 20 Minuten beendet. Wenn ich dabei ein stärker angesäuertes Wasser benutzte, so trat die Zerlegung

zwar früher ein, doch entstanden infolge von Verharzung verschiedene Nebenprodukte. Der Vorgang spielt sich nach folgendem Schema ab:

$$\begin{array}{l} CH_2OC_2H_5 \\ | \\ CH \begin{matrix} \diagup OC_2H_5 \\ \diagdown OC_2H_5 \end{matrix} \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CH_2OC_2H_5 \\ | \\ COH \end{array} + 2C_2H_5.OH.$$

Obwohl die Reaktion anscheinend quantitativ verläuft, ist die Ausbeute doch eine ziemlich schlechte, da trotz starker Kühlung der Kühler nicht im stande war, den bei der stoßweise vor sich gehenden Reaktion entstandenen Äthoxylacetaldehyd zu kondensieren, dessen Dämpfe in die Luft entwichen, durch ihren stechenden Geruch an Acetaldehyd erinnernd. Zur Neutralisierung wurde der erkalteten Flüssigkeit ein wenig aufgeschlemmtes Baryumkarbonat zugesetzt und hierauf von dem entstandenen Baryumsulfat sowie dem überschüssigen Baryumkarbonat abfiltriert.

Daß das Filtrat einen Aldehyd gelöst enthielt, bewies die bereits in der Kälte eintretende Reduktion von ammoniakalischem Silbernitrat zu metallischem Silber und der schöne beim Erwärmen sich an den Wänden der Eprouvette absetzende Silberspiegel, weiters der Umstand, daß die Lösung, die ursprünglich neutral war, nach längerem Stehen deutlich saure Reaktion zeigte, indem sich der Aldehyd zur entsprechenden Säure, der Äthoxylessigsäure $\begin{array}{l} CH_2OC_2H_5 \\ | \\ COOH \end{array}$ oxydiert hatte. Diese Säure, beziehungsweise ihr Silbersalz war auch schon früher durch Oxydation mit Silberoxyd erhalten worden, und zwar von Herrn Dr. Leiser, der sich bereits früher, wie in der Einleitung bemerkt, mit dem Äthoxylacetaldehyd beschäftigt hatte und mir liebenswürdigst seine diesbezüglichen Erfahrungen und Ergebnisse zur Verfügung stellte.[1]

[1] Herr Dr. Leiser machte mir hierüber folgende Mitteilungen: Das durch Kochen von Äthoxylacetal mit etwa der zehnfachen Menge Wasser und einer Spur Schwefelsäure bis zur Vereinigung der ursprünglich getrennten Flüssigkeiten zu einer homogenen Lösung gewonnene Reaktionsprodukt wurde zunächst mit Baryumkarbonat neutralisiert und filtriert. Diese Lösung, die



Zur besseren Charakterisierung des bisher nur in wässeriger Lösung erhaltenen Aldehyds riet mir Prof. Lieben, die

---

einen an Acetaldehyd erinnernden Geruch besitzt, reduzierte ammoniakalische Silberlösung unter Abscheidung eines Silberspiegels, ferner Fehling'sche Lösung bei gelindem Erwärmen oder nach tagelangem Stehen in der Kälte. (Der Glykolaldehyd reduziert bekanntlich Fehling'sche Lösung auch bei Zimmertemperatur sofort.) Beim Versetzen mit Phenylhydrazin schied sich ein spezifisch schwereres Öl ab, welches nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Dasselbe wurde getrocknet und zu destillieren versucht, jedoch auch bei stark vermindertem Drucke (zirka 1 *mm* Hg) begann es erst bei etwa 200° unter lebhaftem Stoßen zu sieden, wobei auch schon Zersetzung eintrat. Ein krystallisiertes Osazon, wie es Emil Fischer (Berl. Ber. *25*, 2553) vom Glykolaldehyd dargestellt hat, konnte hier nicht erhalten werden. Ein Versuch, in der wässerigen Lösung ein Oxim darzustellen und durch Äther zu extrahieren, hatte keinen Erfolg. Ebenso scheiterten alle dahin gerichteten Bemühungen, den gesuchten Aldehyd direkt aus der wässerigen Lösung durch fraktionierte Destillation oder Extraktion mit Äther rein abzuscheiden, da er in Wasser sehr leicht löslich ist und außerdem immer durch den bei der Reaktion gebildeten Alkohol verunreinigt war, von dem er sich auch im Siedepunkte wenig unterscheidet (was sich für den Äthoxylacetaldehyd vermuten ließ und sich auch später bestätigte).

Doch gelang es, den Aldehyd durch Überführen in das Silbersalz der entsprechenden Säure zu charakterisieren. Die obige wässerige Lösung wurde mit Silberoxyd kurze Zeit gekocht und heiß filtriert. Beim Erkalten schied sich ein Silbersalz in Form von weißen Flocken ab, welches abfiltriert, erst auf einer Tonplatte, sodann über Schwefelsäure getrocknet und gewogen wurde.

0·0397 *g* trockenes Silbersalz gaben nach dem Glühen 0·0201 *g* Silber. Demnach enthielt die Substanz 50·7% Silber (berechnet für glykolsaures Silber 58·9% Silber, berechnet für äthoxylessigsaures Silber 51·2% Silber).

Da in diesem Falle wohl nur entweder Glykolaldehyd oder Äthoxylacetaldehyd in Frage kommen kann, so dürfte es hiemit festgestellt sein, daß sich der letztere gebildet hat.

Es wurde auch noch ein anderer Weg zur Darstellung dieses Aldehyds versucht, eine Modifikation desjenigen, den Natterer seinerzeit auf Prof. Lieben's Vorschlag zur Darstellung von Monochloracetaldehyd aus Chloracetal einschlug. Das Verfahren bestand darin, daß 1 Molekül Äthoxylacetal mit 1 Molekül wasserfreier Oxalsäure in einem Kolben mit aufgesetztem Rückflußkühler, dessen inneres Rohr eine mit Stücken geschmolzenen Chlorcalciums gefüllte Erweiterung besaß und durch dessen Mantel Wasserdampf von 100° strömte, erhitzt wurde. Hiebei sollte sich je ein Molekül Äthoxylacetaldehyd, Wasser und Oxaläther bilden, der letztere und das noch unveränderte Äthoxylacetal durch den Kühler zurückgehalten, der Aldehyd hingegen dem Reaktionsgemisch entzogen werden, dadurch, daß er in Dampfform das auf 100° gehaltene Chlorcalciumrohr passiert, dort etwa mitgeführtes Wasser abgibt

Kondensation desselben mit einem anderen Aldehyd, z. B. mit Formaldehyd, zu versuchen.

Nach Analogie mit anderen Aldolen, die durch Kondensation verschiedener Aldehyde entstanden sind, war zu erwarten, daß sich zwei Moleküle Formaldehyd an ein Molekül Äthoxylacetaldehyd unter der Einwirkung eines Kondensationsmittels, z. B. Pottasche, in der Weise anlagern, wie es aus folgender Reaktionsgleichung ersichtlich ist:

$$\begin{matrix} CH_2OC_2H_5 \\ | \\ COH \end{matrix} + 2CH_2O = C\begin{cases} CH_2OH \\ CH_2OH \\ OC_2H_5 \\ COH \end{cases}$$

Diese Annahme hat sich auch, wie aus der Elementaranalyse des Aldols hervorging, bestätigt.

**Aldol durch Kondensation von 1 Molekül Äthoxylacetaldehyd und 2 Molekülen Formaldehyd mit Pottasche.**

Die, wie im vorstehenden beschrieben, durch Zerlegung von 10 *g* Äthoxylacetal erhaltene wässerige Lösung des Äthoxylacetaldehyds wurde, nachdem sie mit aufgeschlemmtem Baryumkarbonat neutralisiert worden, mit 10 *g* wässeriger käuflicher Formaldehydlösung (statt theoretisch 9·26 *g*) versetzt. In dieses Gemisch wurde nun allmählich 20 *g* wasserfreies Kaliumkarbonat eingetragen. Hiebei trat anfangs eine starke Erwärmung auf, die entweder nur von der Einwirkung des Kaliumkarbonates auf Wasser oder wenigstens teilweise von der Aldolbildung herrühren könnte, so daß ich, um die Bildung höher kondensierter Substanzen zu vermeiden, die Stöpselflasche, in der diese Reaktion vor sich ging, mit Leitungswasser kühlen mußte. Gleichzeitig sonderte sich unter Volum-

---

und in einem darauffolgenden absteigenden Kühler kondensiert wird. Es sammelte sich nun in der Vorlage eine Flüssigkeit, deren Siedepunkt bei einem Destillationsversuch bei etwa 75° beginnend stetig stieg, die also nicht einheitlich war. Das Destillat (namentlich die niedriger siedenden Partien) zeigte jedoch viel weniger den Geruch und die Reaktionen eines Aldehyds als die früher gewonnene wässerige Lösung, dagegen ähnelte der Geruch sehr dem des Essigäthers.



kontraktion über der gesättigten Pottaschelösung ein klares, schwach gelb gefärbtes Öl ab. Nichtsdestoweniger wurde das Gemisch noch drei bis vier Tage auf der Schüttelmaschine geschüttelt, wobei noch eine weitere Volumkontraktion eintrat.

Die Pottaschelösung wurde nun in einem kleinen Scheidetrichter abgelassen und das Aldol mit wenig Wasser gewaschen. Die Ausbeute war jedoch durchaus nicht quantitativ, da ungefähr nur der vierte Teil des theoretisch sich berechnenden Aldols auf diese Weise gewonnen wurde. Ein Teil blieb wohl im Wasser gelöst. Ein Versuch, durch Ausäthern im Schacherlapparat diesen zu erhalten, verlief resultatlos. Auch ein Aussalzen dieser Lösung hatte nicht viel besseren Erfolg, da das abgeschiedene Aldol durch Waschen mit Wasser wieder in Lösung ging.

Das über Natriumsulfat getrocknete Aldol wies zwar anfangs noch einen schwachen Geruch nach Formaldehyd auf, der sich jedoch verlor, nachdem das Aldol im Exsikkator über Schwefelsäure mehrere Wochen gestanden hatte. Dabei wurde das Öl immer zähflüssiger, konnte jedoch auf keine Weise zur Kristallisation gebracht werden. Es gab einen deutlichen Silberspiegel und scheint vom Luftsauerstoff nicht angegriffen worden zu sein oder in ganz unbedeutendem Maße, wie dies die nachstehenden Verbrennungszahlen zeigen, von denen die ersten gleich nach dem Trocknen des Aldols, die letzteren, nachdem es sich einige Wochen im Exsikkator befunden hatte, gefunden wurden.

Die vorgenommene Elementaranalyse ergab die Zahlen:

I. 0·1500 *g* Substanz gaben 0·2695 *g* Kohlensäure und 0·1117 *g* Wasser.

II. 0·2057 *g* Substanz gaben 0·3658 *g* Kohlensäure und 0·1508 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

| | Gefunden I. | Gefunden II. | Berechnet für $C_6H_{12}O_4$ |
|---|---|---|---|
| C | 48·98 | 48·51 | 48·64 |
| H | 8·27 | 8·14 | 8·11 |
| O | 42·75 | 43·35 | 43·25 |

Eine nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung ergab folgendes Resultat:

Als Lösungsmittel wurde 11·23 *g* Wasser verwendet. Die Menge des zur Bestimmung benutzten Aldols betrug 0·093 *g*; demnach war der Prozentgehalt der Lösung $g = 0{\cdot}828$. Die abgelesene Gefrierpunktserniedrigung war 0·108°. Da die Konstante der molekularen Erniedrigung für Wasser 19 beträgt, berechnet sich das Molekulargewicht des Aldols nach der Raoult'schen Formel $M = \frac{g.n}{\Delta}$ auf $M = 153$. Die Formel $C_6H_{12}O_4$ verlangt ein solches von 148.

Der Versuch, das Aldol unter Atmosphärendruck zu destillieren, um möglicherweise hiedurch eine Zerlegung des Aldols in die beiden Aldehyde zu bewirken, verlief resultatlos. Zwar begann schon bei 30° eine Flüssigkeit überzugehen, doch ging hierauf die Destillation in der Weise vor sich, daß der Siedepunkt stetig bis 84° anstieg, ohne daß es möglich gewesen wäre, irgend eine bestimmte Fraktion zu fassen.

Auch ein Destillationsversuch im Vakuum ergab ein negatives Resultat, indem sich schon bei 20° ein weißer Rauch, wahrscheinlich Trioxymethylen, entwickelte, wobei sich das Vakuum plötzlich sehr verschlechterte. Der braune Rückstand war zu einer Verbrennung ungeeignet.

Zum Nachweis der beiden Alkoholgruppen des Aldols wurde noch eine Acetylierung vorgenommen. Von einer Oximierung sowie eventuellen Oxydation des Aldols zur entsprechenden Säure beziehungsweise Reduktion zum Glykol mußte ich schon aus Mangel an Material absehen, weiters aber deshalb, weil es mir in erster Linie darauf ankam, den Äthoxylacetaldehyd rein darzustellen, somit eine Charakterisierung des Aldols nur von sekundärem Interesse war. Doch zeigte mir ein Versuch der Reduktion mit Aluminiumamalgam, den ich mit einer sehr kleinen Menge Aldol (3 *g*) unternahm, daß das Glykol, ein schwach gelb gefärbtes Öl, leicht dargestellt werden könne. Das vorhandene Material reichte jedoch nicht aus, um das Glykol rein zu erhalten.

## Diacetat des Aldols.

Zur Konstatierung der beiden Alkoholgruppen im Aldol wurden 10 *g* Aldol mit 30 *g* frisch destilliertem Essigsäureanhydrid gemischt, wobei völlige Auflösung eintritt, und ein Tropfen konzentrierter Schwefelsäure hinzugefügt. Nachdem starke Erwärmung und Braunfärbung eingetreten war, wurde zur Vollendung der Reaktion noch ungefähr eine halbe Stunde am Rückflußkühler bis zum Sieden erhitzt. Das abgekühlte Produkt wurde hierauf in viel Wasser gegossen und mit Soda bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Nach Ausätherung des Acetats und Trocknung der ätherischen Lösung über entwässertem Natriumsulfat wurde der Äther abgedunstet und der Rückstand einer Vakuumdestillation unterworfen, wobei bis auf einen minimalen sauer reagierenden Vorlauf die Hauptmenge bei einem Drucke von 34 *mm* bei 172 bis 174° überging. Die Elementaranalyse dieses Körpers, eines gelben, zähen, fast geruchlosen Öles, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte, stimmt auf ein Diacetat und bestätigt die oben angenommene Formel des Aldols.

Bei der Elementaranalyse ergaben sich folgende Zahlen:

0·1992 *g* Substanz lieferten 0·3774 *g* Kohlensäure und 0·1304 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C(-CH_2.OCOCH_3)(-CH_2.OCOCH_3)(-OC_2H_5)$–COH $= C_{10}H_{16}O_6$ |
|---|---|---|
| C........ | 51·67 | 51·72 |
| H........ | 7·27 | 6·89 |

Erwähnt sei noch, daß auch dieses Acetat das Vorhandensein der $-C\langle^{O}_{H}$-Gruppe durch deutliche Reduktion von Silbernitrat zu metallischem Silber erkennen ließ.

## Darstellung des reinen Äthoxylacetaldehyds.

Ein letzter Versuch, den ich anstellte, um den reinen Äthoxylacetaldehyd zu erhalten, war endlich von dem

gewünschten Erfolge begleitet. Da die Zerlegung des Äthoxylacetals mittels überschüssigem Wasser den Übelstand nach sich zieht, daß der entstandene Aldehyd aus seiner wässerigen Lösung nicht abgeschieden werden kann, so lag die Möglichkeit nahe, daß der Aldehyd völlig oder nahezu völlig wasserfrei dargestellt werden könne, wenn eben nur die zur Verseifung absolut notwendige Menge Wasser angewendet wird. Hiebei handelte es sich hauptsächlich darum, für das Äthoxylacetal ein geeignetes Lösungsmittel zu finden, das natürlich weder von dem schwach angesäuerten Wasser irgendwie verändert werden dürfte, noch auch mit dem entstehenden Äthoxylacetaldehyd ein Kondensationsprodukt liefern könnte. Nach verschiedenen mißglückten Versuchen, die mit Benzol, Amylalkohol etc. angestellt wurden, entschied ich mich schließlich für Aceton, da dieses bei der relativ niedrigen Temperatur, bei welcher die Zerlegung des Äthoxylacetals vor sich gehen sollte, von der verdünnten Schwefelsäure nicht merklich angegriffen wird. Das Verfahren gestaltete sich nun folgendermaßen:

In 30 *g* frisch destillierten Acetons wurde die zur Verseifung von 10 *g* Äthoxylacetal nötige Menge (1 $cm^3$) schwach angesäuerten Wassers, das, wie oben angegeben, bereitet wurde, und hierauf 10 *g* Äthoxylacetal eingetragen. Dieses Gemisch wurde in einem zugeschmolzenen Rohre auf dem Wasserbade durch zwei Tage zuerst auf 60° und, da keine Veränderung eingetreten war, wie eine diesbezügliche Probe zeigte, durch weitere zwei Tage auf 90 bis 95° erwärmt. Beim Öffnen des Rohres zeigte sich kein Druck. Die schwach gelb gewordene Flüssigkeit wurde einige Male mit geschmolzenem Chlorcalcium behandelt, einerseits um den bei der Verseifung entstandenen Äthylalkohol zu entfernen, andrerseits um das noch vorhandene Wasser zu beseitigen, da ja der Verseifungsprozeß wahrscheinlich nicht quantitativ verlaufen sein dürfte. Hierauf wurde das Aceton abdestilliert und der Rückstand einer fraktionierten Destillation unterworfen, wobei mit Ausnahme eines ganz geringen Restes, der sich als unverändert gebliebenes Äthoxylacetal erwies, die Hauptmenge in fast quantitativer Ausbeute (zirka 4 *g*) des verseiften Anteils

zwischen den Grenzen von 71 bis 73° als klare leicht bewegliche Flüssigkeit überging. Die Destillation erfolgte, um eine Oxydation zu verhüten, in einer Kohlensäureatmosphäre.

Diese Flüssigkeit bewies schon durch den stechenden Geruch sowie durch die Silberreaktion ihre Aldehydnatur. Daß sie der gesuchte Äthoxylacetaldehyd war, ging aus der Elementaranalyse hervor, die folgende Zahlen ergab:

I. 0·1487 *g* Substanz gaben 0·2969 *g* Kohlensäure und 0·1221 *g* Wasser.

II. 0·1951 *g* Substanz gaben 0·3882 *g* Kohlensäure und 0·1607 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_4H_8O_2$ |
|---|---|---|---|
| C........ | 54·45 | 54·27 | 54·54 |
| H........ | 9·12 | 9·16 | 9·09 |
| O........ | 36·43 | 36·57 | 36·36 |

Zur Bestimmung des Molekulargewichtes wurde das V. Meyer'sche Dampfdichtebestimmungsverfahren eingeschlagen, welches folgende Zahlen ergab:

Bei 0·0961 *g* Substanz abgelesenes

Volumen...................... 26·2 *cm³*
Barometerstand................748 *mm*
Tension des Wasserdampfes..... 16·3 *mm* bei der
Temperatur................... 19°.

Als Heizflüssigkeit diente Wasser. Es ergab sich ein Molekulargewicht von 91 gegenüber dem für $C_4H_8O_2$ mit 88 berechneten.

---

Zum Schlusse gestatte ich mir noch, Herrn Hofrat Prof. Dr. Lieben für die freundliche Unterstützung, die er mir jederzeit zu teil werden ließ, meinen tiefstgefühlten Dank auszudrücken. Gleichzeitig nehme ich auch Veranlassung, Herrn Dr. Leiser an dieser Stelle für seine liebenswürdigen Ratschläge bestens zu danken.

---

# Über eine neue Methylenindolinbase

von

**Artur Konschegg.**

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität Innsbruck.

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. Mai 1905.)

Zur Fortsetzung der von K. Brunner[1] aufgefundenen Reaktion, wonach Phenylhydrazone von Aldehyden und Ketonen, welche die Isopropylgruppe enthalten, bei der Einwirkung alkoholischer Lösungen von Chlorzink oder von Zinnchlorür und Chlorwasserstoff oder von Jodwasserstoffsäure meist schon bei Zimmertemperatur unter Abspaltung von Ammoniak in Basen der Indolreihe, d. i. in Indolenine, respektive Alkylenindoline, übergehen, habe ich das Para-Tolylhydrazon des Isopropylmethylketons der Einwirkung obiger Reagenzien unterworfen. Analog der von K. Brunner beobachteten Bildung der E. Fischer'schen Base, welche nach folgendem Schema sich bildet:

$$C_6H_4(H^{\times})-NCH_3-N=C(CH_3^{\times})-C(H^{\times})(CH_3)(CH_3) + HJ = NH_4J + C_6H_4\left\langle {C(CH_3)(CH_3)-C=CH_2 \atop N(CH_3)} \right\rangle$$

[1] Monatshefte für Chemie, *16*, 849 (1895); *17*, 253 (1896); *21*, 156 (1900).

war hier eine Base von der Zusammensetzung

$$CH_3 \quad C\!\begin{smallmatrix}CH_3\\ CH_3\end{smallmatrix} \quad C{=}CH_2 \quad N{-}H$$

zu erwarten.

Das aus dem käuflichen salzsauren Salz gewonnene freie *P*-Tolylhydrazin wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Isopropylmethylketon versetzt, und zwar wurden 13 *g* Hydrazin mit 10 *g* Keton zusammengebracht und die so erhaltene ölige Flüssigkeit eine halbe Stunde am Wasserbade unter dem Rückflußkühler erwärmt. Von dem dabei sich abscheidenden Wasser wurde abgegossen und das Öl nun mit ausgeglühtem Natriumsulfat vollständig getrocknet und nach eintägigem Stehen im Vakuum destilliert, indem dabei durch den Apparat ein ganz schwacher Luftstrom gesaugt wurde, der durch alkalische Pyrogallussäurelösung und Schwefelsäure vom Sauerstoff, beziehungsweise von der Feuchtigkeit befreit wurde. Bei dieser Anordnung destilliert unter 30 *mm* Druck das reine Hydrazon bei einer konstanten Temperatur von 164° über. Es stellt ein schwach gelbliches Öl vor, welches an der Luft sich schnell rot färbt. Es wurde daher sofort nach der Destillation zu folgenden Versuchen verwendet.

2 *g* Hydrazon wurden mit einem abgekühlten Gemisch von 1·9 $cm^3$ farbloser Jodwasserstoffsäure (spezifisches Gewicht 2) und 6 $cm^3$ Alkohol versetzt. Nach achttägigem Stehen der Mischung konnte wohl konstatiert werden, daß sich Jodammonium gebildet hatte, jedoch wurde keine Ausscheidung eines festen Salzes beobachtet und konnte daher unmittelbar keine Trennung vom unveränderten Hydrazon bewerkstelligt werden. Es wurde daher von der Verwendung der Jodwasserstoffsäure zur Darstellung der Base abgesehen und die Einwirkung von Zinkchlorid versucht.

2 *g* Hydrazon wurden mit einer unter Erwärmen hergestellten Lösung von 6 *g* geschmolzenem Chlorzink in 4 $cm^3$ absolutem Alkohol vereinigt und am Rückflußkühler im

kochenden Wasserbade $^3/_4$ Stunden unter Durchleiten von getrocknetem Wasserstoffgas erwärmt. Nach dem Erkalten verrührte ich die von kristallinischen Ausscheidungen durchsetzte dickflüssige Masse mit 5 *cm*³ 4prozentiger Chlorwasserstoffsäure und ließ die Mischung einige Zeit bei niederer Temperatur stehen. Die abgeschiedenen Kristalle wurden auf der Saugplatte gesammelt und mit Alkohol und Äther abgewaschen. Nach dem Trocknen betrug ihre Menge 1·4 *g*.

Obwohl dieses Zinksalz im wesentlichen aus dem Doppelsalz der neuen Base bestand, erwies folgender Versuch, daß durch die Einwirkung von Zinnchlorür eine bessere Ausbeute an Base erhalten werden kann.

2 *g* Hydrazon wurden mit einer Lösung von 4 *g* geschmolzenem Zinnchlorür in 7 *cm*³ Alkohol (96%) unter Zugabe von 1·7 *cm*³ Salzsäure (spezifisches Gewicht 1·19) vermischt. Schon bei Zimmertemperatur scheiden sich aus dieser Mischung nach achttägigem Stehen wohl ausgebildete Kristalle eines Doppelsalzes ab, deren Menge jedoch nur gering ist (0·2 *g*). Wird die Reaktion durch Erwärmen auf dem Wasserbade beschleunigt, so tritt beim Erkalten eine reichlichere Kristallausscheidung ein. Die davon befreite Lösung gibt endlich nach Zugabe von einigen Tropfen Salzsäure (spezifisches Gewicht 1·19) und Äther eine noch reichlichere Abscheidung von allerdings weniger reinen Kristallen, die aber größtenteils aus einem Zinndoppelsalze der Base bestehen, dessen vereinigte Menge 3·5 *g* betrug.

## Darstellung des *B*-3-Methyl-*Pr*-3-Dimethyl-2-Methylenindolins.

Nach den durch diese Vorversuche gewonnenen Erfahrungen wurden zur Darstellung der Base 17·5 *g* Hydrazon mit einer Auflösung von 35 *g* geschmolzenem Zinnchlorür in 61 *cm*³ Alkohol und 14·87 *cm*³ Chlorwasserstoffsäure (spezifisches Gewicht 1·19) versetzt. Nach achttägigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur, nach dem darauf erfolgten Digerieren am Wasserbade und nach der zum Schlusse vorgenommenen Fällung mit Äther unter gleichzeitigem Einleiten von Chlor-

wasserstoffgas erhielt ich im ganzen 31·2 *g* Zinndoppelsalz der Base.

Die Versuche, dieses Salz als solches durch Umkristallisieren rein zu erhalten, gelangen schlecht. Nur einmal war ich im stande, durch Auflösen in wenig heißem Alkohol ein Produkt zu erhalten, das rein weiß und durchaus gleichartig war. Der Schmelzpunkt lag bei 300°. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus wenig verdünntem Eisessig gelangt man zu einem Produkte, welches zwar einen gleichbleibenden Schmelzpunkt von 242° besitzt, sich jedoch bei der Analyse noch als unrein erwies.

Zur Darstellung der reinen Base versetzte ich 16 *g* dieses Salzes mit Kalilauge im Überschuß und destillierte die Base im Wasserdampfstrome ab. Das Destillat wurde in Äther aufgenommen, der Äther mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und abdestilliert. Die Base bleibt dann als rötlich gefärbtes, eigentümlich aromatisch riechendes Öl zurück, das im Vakuum destilliert wurde. Es geht bei einem Drucke von 30 *mm* bei 170° über. Das Destillat wurde, um die sonst alsbald eintretende Rotfärbung zu verhindern, in Glasröhrchen eingeschmolzen.

Die Analyse des so gereinigten Öles ergab:

I. 0·3643 *g* Substanz: 1·1082 Kohlendioxyd und 0·2804 Wasser.

II. 0·5295 *g* Substanz gaben bei 12·5° und 714 *mm* Druck 40·6 $cm^3$ feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

| | Gefunden I. | Gefunden II. | Berechnet für $C_{12}H_{15}N$ |
|---|---|---|---|
| C | 82·96 | — | 83·24 |
| H | 8·55 | — | 8·67 |
| N | — | 8·52 | 8·09 |

Die Base ist leicht löslich in Alkohol, in Äther und in Säuren.

**Pikrat.**

Wird die Base in Äther gelöst und ätherische Pikrinsäurelösung zugegeben, so scheidet sich das Pikrat der Base in

gelben feinen Nadeln aus, die nach wiederholtem Umkristallisieren aus heißem Alkohol einen Schmelzpunkt von 195° zeigten. Die Analyse dieses Pikrates ergab:

I. 0·2498 *g* Substanz gaben 0·4887 Kohlendioxyd und 0·1144 Wasser.
II. 0·2395 *g* Substanz gaben bei 18° und 704·8 *mm* Druck 32·4 *cm*³ feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_{18}H_{18}N_4O_7$ |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | |
| C ......... | 53·37 | — | 53·69 |
| H ......... | 5·08 | — | 4·51 |
| N ......... | — | 14·46 | 13·96 |

Wird die Base in Salzsäure gelöst und Eisenchlorid zugegeben, so scheidet sich das Eisensalz in öligen Tropfen aus.

Mit Quecksilberchlorid entsteht ein schön kristallisierendes Quecksilbersalz, welches sich in langen Nadeln abscheidet.

## Platinchloriddoppelsalz.

Platinchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung der Base sofort einen dichten Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen ein sich fettig anfühlendes Pulver von bronzeroter Farbe bildet.

0·2934 *g* Substanz gaben 0·0749 *g* Pt.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $(C_{12}H_{15}N.HCl)_2PtCl_4$ |
|---|---|---|
| Pt........ | 25·53 | 25·77 |

Nach obiger Bezeichnung und Formel wurde diese neue Base als sekundäre aufgefaßt.

Eine Bestätigung hiefür bietet das Verhalten dieser Base zu Kaliumnitrit und verdünnter Schwefelsäure, wobei sich ein öliges Produkt abscheidet, das, in Äther gelöst, nach dem Verdunsten desselben wieder als Öl zurückbleibt, das aber bisher nicht kristallisiert erhalten werden konnte. Dieses Produkt

zeigt wie ein wahres Nitrosamin die Liebermann'sche Farbenreaktion.

Ferner gibt die Base, mit Essigsäureanhydrid und Lauge geschüttelt ein Acetylprodukt, das, in Äther gelöst nach dem Abdestillieren desselben zwar noch ölig zurückbleibt, aber nach dem Lösen in Petroläther beim Verdunsten des Lösungsmittels kristallisiert. Die erhaltenen Krystalle können aus heißem Petroläther umkristallisiert werden und zeigen dann einen Schmelzpunkt von 104°. Kocht man das Acetylprodukt mit 20prozentiger Natronlauge am Rückflußkühler eine Viertelstunde und schüttelt die erkaltete Flüssigkeit mit Petroläther aus, so enthält dieser ein basisches Produkt, dessen Pikrat bei 195° schmilzt, also identisch ist mit dem Pikrat der vorliegenden Indolinbase. Die wässerige Lösung gibt einen Rückstand, der mit Arsentrioxyd die Kakodilreaktion zeigt.

Ebenso entsteht beim Schütteln mit Lauge und Benzoylchlorid ein Benzoylprodukt, das aus verdünntem Alkohol kristallisiert, fadenförmige Kristallnadeln bildet.

Die vorliegende Base entspricht vollkommen dem erst kürzlich hier von A. Plangger aus dem *o*-Tolylhydrazon desselben Ketons hergestellten *B*-1-Methyl-*Pr*-3-Dimethyl-2-Methylenindolin.

Eine im Benzolkern nicht methylierte Base derselben Art hat G. Plancher[1] mit Hilfe der von K. Brunner aufgefundenen Reaktion aus dem Phenylhydrazon des Isopropylmethylketons erhalten, für die er jedoch die Formel:

$CH_3$
$CH_3$
$CH_3$
N

aufstellt, die er also als tertiäre Base auffaßt.

Obige Beobachtungen, daß die homologe Base ein Nitrosamin, nach Schotten-Baumann ein mit Lauge verseifbares Acetyl- und Benzoylprodukt liefert, ferner das bei der

[1] G. Plancher, Ber. der deutschen chem. Gesellsch. *31*, 1488—1499, und Jahresber. über die Fortschritte der Chemie für 1898.

Methylierung des *B*-1-Methyl-*Pr*-3-Dimethyl-2-Methylenindolins beobachtete Auftreten des jodwasserstoffsauren Salzes der ursprünglichen Base sprechen dafür, daß hier eine sekundäre Base vorliegt.[1]

Da die von A. Plangger untersuchte Base vollkommen dieser hier beschriebenen Base entspricht, so ist sie nicht mehr als Indoleninbase, sondern genauer wie oben als *B*-1-Methyl-*Pr*-3-Dimethyl-2-Methylenindolin zu bezeichnen und ist der von G. Plancher[2] eingeführte Name Indoleninbasen für diese Produkte unrichtig.

Durch weitere Untersuchungen, die schon in Angriff genommen sind, hoffe ich, einerseits einen neuerlichen Beweis der Stichhältigkeit dieser Auffassung zu erbringen und andrerseits die durch Behandeln mit Jodmethyl zu erwartende, am Stickstoff methylierte Base zu erhalten und näher zu beschreiben.

---

[1] Vergl. A. Pinner und A Franz, Ber. der deutschen chem. Gesellsch., *38*, 1539 (1905).

[2] Ber. der deutschen chem. Gesellsch., *31*, 1493 (1898).



# Über Derivate des Diacetonalkamins

(IV. Mitteilung)

von

**Moritz Kohn.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Juni 1905.)

In der zweiten und dritten Mitteilung[1] habe ich über die Einwirkung von Aldehyden auf das Diacetonalkamin, das Methyldiacetonalkamin und das Äthyldiacetonalkamin berichtet und gezeigt, daß die hiebei entstehenden Basen als Tetrahydrometaoxazinderivate aufzufassen sind. Zu einem analogen Ringschluß müßte nun auch die Einwirkung des Chlorkohlensäureesters auf das Diacetonalkamin und seine Monoalkylderivate führen, falls die zuerst gebildeten Carbaminsäureester durch innere Kondensation unter Abspaltung von Alkohol in Laktone der betreffenden Carbaminsäuren übergehen könnten:

$$\text{I.}\ \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!\begin{matrix}C.NHR^{2}\\|\\CH_2.CHOH.CH_3\end{matrix} + Cl.COOC_2H_5 = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!\begin{matrix}R\\|\\C.N.COOC_2H_5\\|\\CH_2.CHOH.CH_3\end{matrix} + HCl$$

---

[1] Monatshefte für Chemie (1904), 817 und 850.

[2] R soll Wasserstoff oder Alkyl bedeuten.

$$\text{II.}\quad \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!> \begin{matrix} R \\ | \\ C.N.COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2.CHOH.CH_3 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C\!\!\begin{matrix} \quad R \\ \quad | \\ \diagup N \diagdown \\ | \qquad\quad | \\ CH_2 \qquad O \\ \diagdown CH \diagup \\ | \\ CH_3 \end{matrix} CO \; + C_2H_5OH.$$

Die Bildung dieser Laktone aus den Carbaminsäureestern würde an den von Neugebauer[1] beobachteten Zerfall des γ-Oxyvaleriansäureäthylesters bei der Destillation in Äthylalkohol und γ-Oxyvaleriansäureanhydrid erinnern. Meine Versuche haben diese Erwartung bestätigt. Durch Einwirkung des Chlorkohlensäureesters auf das Diacetonalkamin wurde das Lakton

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C\!\!\begin{matrix} NH \\ \diagup \quad \diagdown \\ | \qquad\quad | \\ CH_2 \qquad O \\ \diagdown CH \diagup \\ | \\ CH_3 \end{matrix} CO$$

durch Einwirkung des Chlorkohlensäureesters auf das Methyldiacetonalkamin das Lakton

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C\!\!\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ N \\ \diagup \quad \diagdown \\ | \qquad\quad | \\ CH_2 \qquad O \\ \diagdown CH \diagup \\ | \\ CH_3 \end{matrix} CO$$

erhalten.

[1] Annalen *227*, 101—103.

Daß dem aus dem Diacetonalkamin erhaltenen Produkt die obige Struktur zuzuschreiben ist, ergibt sich auch aus einer anderen Bildungsweise dieses Körpers. Er läßt sich nämlich auch durch Einwirkung von Silbercarbonat auf eine wässerige Lösung des von Kahan[1] beschriebenen, aus dem Diacetonalkamin durch Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure hervorgehenden bromwasserstoffsauren 2-Methyl-2-Amino-4-Brompentans darstellen:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!\!\begin{matrix} C.NH_2.HBr \\ | \\ CH_2.CHBr.CH_3 \end{matrix} + \begin{matrix} AgO \\ AgO \end{matrix}\!\!>\!CO = 2\,AgBr + \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!\!\begin{matrix} C \diagup NH \diagdown CO \\ CH_2 \diagdown CH \diagup O \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + H_2O$$

Nach dem gleichen Verfahren hat Gabriel[2] vor einer Reihe von Jahren aus dem Bromhydrat des Bromäthylamins das Anhydrid der Oxäthylcarbaminsäure dargestellt.

Es wird ferner in dieser Abhandlung über die Einwirkung des Äthylenoxyds auf das Diacetonalkamin sowie auf das Methyldiacetonalkamin Mitteilung gemacht. Das Äthylenoxyd reagiert mit wässerigen Lösungen dieser Aminoalkohole unter Bildung basischer Glykole. Aus Äthylenoxyd und Diacetonalkamin wurde das Äthanoldiacetonalkamin

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!\!\begin{matrix} C.NH.CH_2.CH_2OH \\ | \\ CH_2.CHOH.CH_3 \end{matrix}$$

aus Äthylenoxyd und Methyldiacetonalkamin das Äthanolmethyldiacetonalkamin

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!\!\begin{matrix} \quad CH_3 \\ \quad | \\ C.N.CH_2.CH_2OH \\ | \\ CH_2.CHOH.CH_3 \end{matrix}$$

---

[1] Berl. Ber., *30*, 1318.

[2] Berl. Ber., *21*, 568.

erhalten. Das Äthanoldiacetonalkamin sowie das Äthanolmethyldiacetonalkamin sind, was die Stellung der Hydroxyle betrifft, dem biprimären Hexamethylenglykol (Hexan-1, 6-diol), das erst jüngst Hamonet[1] beschrieben hat, an die Seite zu stellen. Eine spätere Untersuchung wird lehren, ob diese basischen Glykole sich in ihre inneren, siebengliedrigen Anhydride

$$\begin{array}{l} \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!> C.NH.CH_2.CH_2 \\ \qquad\quad | \qquad\qquad\qquad\quad \diagdown \\ \qquad CH_2\,.\,CH \text{———————} O \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad CH_3 \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} \qquad\qquad\quad CH_3 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!> C.N.CH_2.CH_2 \\ \qquad\quad | \qquad\qquad\qquad \diagdown \\ \qquad CH_2\,.\,CH \text{———————} O \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad CH_3 \end{array}$$

überführen lassen. Auch das dem Hexamethylenglykol entsprechende innere Anhydrid, das Hexamethylenoxyd, ist bisher nicht bekannt.

## Darstellung des Laktons $C_7H_{13}O_2N$ aus Chlorkohlensäureester und Diacetonalkamin.

Frisch destilliertes Diacetonalkamin (1 Molekül) wurde in dem ungefähr zwanzigfachen Volum Äther gelöst und unter guter Kühlung $^1/_2$ Molekül Chlorkohlensäureester, der mit dem fünffachen Volum Äther verdünnt war, in kleinen Anteilen hinzugefügt. Sodann wurde Wasser zugegeben, um das ausgeschiedene Diacetonalkaminchlorhydrat zu lösen und mit der berechneten Menge Soda ($^1/_2$ Molekül), die mit Wasser zu einem Brei verrührt war, allmählich versetzt; schließlich wurde noch $^1/_2$ Molekül mit Äther verdünnten Chlorkohlensäureesters eingetragen. Das Reaktionsgemisch wurde bis zum nächsten Tage stehen gelassen. Der Geruch des Chlorkohlensäureesters war jetzt nahezu verschwunden. Die ätherische Schichte wurde von der darunter angesammelten Chlornatriumlösung getrennt, die letztere noch mehrmals mit Äther ausgeschüttelt und die vereinigten ätherischen Auszüge durch Abdestillieren

---

[1] Bull. soc. chim. (1905), 538.

vom Äther befreit. Der Rückstand wurde aus einem Fraktionierkolben mit kurzem, weitem Kühlrohr rasch überdestilliert. Nach einem geringen, aus Wasser, Alkohol und unverändertem Chlorkohlensäureester bestehenden Vorlauf stieg die Temperatur bald gegen 300° und bei etwa 301° (unkorrigiert) destillierte unzersetzt eine schwach gelb gefärbte, dicke Flüssigkeit, die fast augenblicklich in der Vorlage und zum Teil auch bereits im Kühlrohr erstarrte. Das Rohprodukt wurde zunächst durch Aufstreichen auf Tonplatten von der geringen Menge der färbenden Verunreinigung befreit, hierauf in Benzol, wovon die Substanz leicht aufgenommen wird, unter gelindem Erwärmen gelöst und aus der filtrierten Benzollösung durch Ligroinzusatz gefällt. So wurden rein weiße, blättrige Kriställchen erhalten, die von 128 bis 131° schmolzen. Die Analysen der vakuumtrockenen Substanz ergaben:

I. 0·1792 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·1437 *g* Wasser und 0·3848 *g* Kohlensäure.

II. 0·2130 *g* lieferten, nach Dumas verbrannt, 18 $cm^3$ feuchten Stickstoff bei 19° C. und 756 *mm* Barometerstand.

III. 0·2389 *g* lieferten, nach Dumas verbrannt, 20·2 $cm^3$ feuchten Stickstoff bei 18° C. und 748 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | | Berechnet für $C_7H_{13}O_2N$ |
|---|---|---|---|---|
| | I | II | III | |
| C | 58·56 | — | — | 58·67 |
| H | 8·91 | — | — | 9·18 |
| N | — | 9·66 | 9·61 | 9·81 |

Bei der Verarbeitung von 8 *g* Diacetonalkamin wurden über 6 *g* des umkristallisierten, analysenreinen Laktons $C_7H_{13}O_2N$ gewonnen.

**Darstellung des Laktons $C_8H_{15}O_2N$ aus Chlorkohlensäureester und Methyldiacetonalkamin.**

Die Darstellung dieses Laktons wurde in der gleichen Weise durchgeführt wie die Darstellung des Laktons $C_7H_{13}O_2N$

aus Chlorkohlensäureester und Diacetonalkamin. Das Rohprodukt ging bei der Destillation bei 286° (unkorrigiert) unter Atmosphärendruck über und erstarrte sogleich in der Vorlage zu einer faserigen Kristallmasse, die zunächst durch Abpressen auf der Tonplatte von einer geringen Menge einer färbenden Verunreinigung befreit wurde. Das Produkt wurde sodann durch Lösen in Benzol und nachheriges Versetzen der Benzollösung mit Ligroin in Form weißer Kriställchen gefällt, die abgesaugt und mit reinem Ligroin nachgewaschen wurden. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt zwischen 84 und 87°. Die Analysen ergaben:

I. 0·1852 *g* vakuumtrockene Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·1556 *g* Wasser und 0·4136 *g* Kohlensäure.

II. 0·2253 *g* Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 17·6 $cm^3$ feuchten Stickstoff bei 20° C. und 757 *mm* Barometerstand.

III. 0·2665 *g* Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 20·6 $cm^3$ feuchten Stickstoff bei 17° C. und 758 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | | Berechnet für $C_8H_{15}O_2N$ |
|---|---|---|---|---|
| | I | II | III | |
| C........ | 60·91 | — | — | 61·08 |
| H........ | 9·34 | — | — | 9·64 |
| N........ | — | 8·90 | 8·93 | 8·94 |

Die Ausbeute an analysenreiner Substanz ist etwa die gleiche wie bei der Darstellung des Laktons $C_7H_{13}O_2N$.

**Darstellung des Laktons $C_7H_{13}O_2N$ durch Einwirkung von Silbercarbonat auf eine wässerige Lösung des Bromhydrates des 2-Methyl-2-Amino-4-Brompentans.**

6 *g* Diacetonalkamin wurden mit dem fünffachen Volum rauchender Bromwasserstoffsäure fünf Stunden auf 100° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde auf dem Wasserbade bis zur Sirupkonsistenz eingedampft und der Abdampfrückstand ins Vakuum über Ätzkalk und Schwefelsäure gestellt, wobei er

zu einer kristallinischen Masse erstarrte, die das bromwasserstoffsaure 2-Methyl-2-Amino-4-Brompentan[1] darstellt. Dieses Bromhydrat wurde in Wasser gelöst und mit der gleichen Gewichtsmenge frisch bereiteten, in Wasser aufgeschlämmten Silbercarbonats versetzt. Das Volum der gesamten Flüssigkeit betrug ungefähr 250 $cm^3$. Das Gemisch wurde am Rückflußkühler so lange gekocht, bis in einer abfiltrierten Probe Silber nachgewiesen werden konnte. Die Flüssigkeit hatte nach dem Kochen einen intensiven, unangenehmen, an Carbylamine erinnernden Geruch angenommen. Sie wurde filtriert, das in Lösung gegangene Silber durch Schwefelwasserstoff gefällt und, nachdem das Schwefelsilber durch neuerliche Filtration entfernt war, auf dem Wasserbade eingedampft. Der beim Erkalten kristallinisch erstarrte Abdampfrückstand wurde durch wiederholtes Lösen in Benzol und darauffolgende Fällung mit Ligroin gereinigt. So wurde ein nahezu rein weißer Körper erhalten, der bei 125 bis 129° schmolz. Die Analyse ergab:

0·2477 *g* vakuumtrockene Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 21 $cm^3$ feuchten Stickstoff bei 17° C. und 744 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_7H_{13}O_2N$ |
|---|---|---|
| N........ | 9·63 | 9·81 |

Ein Gemisch dieses Körpers und des aus dem Diacetonalkamin durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester gewonnenen Produktes schmolz von 127 bis 130°, so daß die Identität beider Substanzen sichergestellt erscheint.

### Einwirkung von Äthylenoxyd auf das Diacetonalkamin.

Eine unter 0° abgekühlte Lösung von frisch destilliertem Diacetonalkamin in der $1^1/_2$fachen Gewichtsmenge Wasser wurde mit der äquimolekularen Menge Äthylenoxyd versetzt

[1] Kahan, Berl. Ber., *30*, 1318.

und in Eiskühlung drei Stunden stehen gelassen. Dann wurde das Gemisch aus der Kältemischung entfernt und bis zum nächsten Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Durch Abdestillieren unter gewöhnlichem Druck wurde die Hauptmenge des Wassers und eine geringe Menge unveränderten Diacetonalkamins entfernt. Der dickflüssige Rückstand wurde im Vakuum fraktioniert. Es ging alles zwischen 147 und 153° bei einem Drucke von ungefähr 13 *mm* über. Im Destillierkolben blieb ein hochsiedender, außerordentlich zähflüssiger Rückstand, der vermutlich das Diäthanoldiacetonalkamin

$$\begin{array}{l} CH_3 \searrow \phantom{C.N} \swarrow CH_2.CH_2OH \\ \phantom{CH_3}\; C.N \\ CH_3 \nearrow \;|\; \phantom{N} \nwarrow CH_2.CH_2OH \\ \phantom{CH_3 \;}CH_2.CHOH.CH_3 \end{array}$$

darstellt. Das Destillat zeigte bei nochmaliger Fraktionierung den konstanten Siedepunkt 154 bis 155° bei 13 bis 14 *mm* Druck. Die Analyse ergab:

I. 0·1951 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·2070 *g* Wasser und 0·4251 *g* Kohlensäure.

II. 0·2096 *g* Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 16·2 $cm^3$ feuchten Stickstoff bei 18° C. und 754 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

| | Gefunden I. | Gefunden II. | Berechnet für $C_8H_{19}O_2N$ |
|---|---|---|---|
| C | 59·42 | — | 59·54 |
| H | 11·79 | — | 11·90 |
| N | — | 8·85 | 8·70 |

Das Äthanoldiacetonalkamin ist eine farblose, nahezu völlig geruchlose Flüssigkeit von der Konsistenz des Glyzerins. In Wasser löst es sich unter Erwärmung. Aus der mit Salzsäure angesäuerten wässerigen Lösung kristallisierten auf Zusatz von Platinchloridlösung glänzende Nadeln des Chloroplatinates aus. Bei rascher Ausscheidung wurde das Chloro-

platinat in Form eines sandigen, kristallinischen Pulvers erhalten. Das Doppelsalz ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich; es wurde mit Wasser gewaschen und für die Analyse im Vakuum getrocknet.

I. 0·3299 *g* Substanz ließen beim Glühen 0·0875 *g* metallisches Platin zurück.

II. 0·2797 *g* Substanz ließen beim Glühen 0·0746 *g* metallisches Platin zurück.

| | Gefunden | | Berechnet für $2(C_8H_{19}O_2N.HCl)+PtCl_4$ |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | |
| Pt ....... | 26·52 | 26·67 | 26·61 |

**Einwirkung von Äthylenoxyd auf das Methyldiacetonalkamin.**

Die Einwirkung des Äthylenoxyds auf das Methyldiacetonalkamin wurde unter Einhaltung der gleichen Versuchsbedingungen durchgeführt wie die Einwirkung des Äthylenoxyds auf das Diacetonalkamin. Das durch Abdestillieren unter gewöhnlichem Druck vom Wasser befreite Rohprodukt ging schon bei der ersten Destillation völlig konstant bei 146° unter einem Drucke von 11 *mm*[1] als farblose, dicke, geruchlose Flüssigkeit über. Im Destillierkolben blieb fast nichts zurück und die Ausbeute an Glykol war nahezu quantitativ. In Wasser löst sich das Äthanolmethyldiacetonalkamin unter Erwärmung. Die Analysen führten zu den folgenden Zahlen:

I. 0·2009 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·2142 *g* Wasser und 0·4503 *g* Kohlensäure.

II. 0·2001 *g* Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 13·8 $cm^3$ feuchten Stickstoff bei 23° C. und 752 *mm* Barometerstand.

| | Gefunden | | Berechnet für $C_9H_{21}O_2N$ |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | |
| C ........ | 61·13 | — | 61·63 |
| H ........ | 11·85 | — | 12·10 |
| N ........ | — | 7·69 | 8·01 |

[1] Bei 14 *mm* wurde der Siedepunkt zu 150° gefunden.

Die mit Salzsäure angesäuerte wässerige Lösung des Glykols schied nach dem Versetzen mit Platinchloridlösung auch beim Einengen im Vakuum keine Kristalle ab. Erst beim Verrühren mit Ätheralkohol wurde ein ockerfarbiger Niederschlag erhalten, der abgesaugt und mit Ätheralkohol nachgewaschen wurde. Die Analyse des vakuumtrockenen Chloroplatinates ergab:

I. 0·4499 *g* Substanz lieferten beim Glühen 0·1143 *g* Platin.
II. 0·3793 *g* Substanz lieferten beim Glühen 0·0964 *g* Platin.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | $2(C_9H_{21}O_2N.HCl)+PtCl_4$ |
| Pt | 25·41 | 25·42 | 25·63 |

---

Zur Ergänzung meiner über das Methyldiacetonalkamin sowie über das Dimethyldiacetonalkamin in der ersten Mitteilung[1] vorliegenden Angaben habe ich nun auch die Golddoppelsalze dieser Aminoalkohole dargestellt.

**Aurichlorat des Methyldiacetonalkamins.**

Die mit Salzsäure angesäuerte wässerige Lösung des Methyldiacetonalkamins lieferte auf Zusatz von Goldchloridlösung eine ölige Fällung, die erst nach einigen Stunden erstarrte. Gleichzeitig hatten sich in der Flüssigkeit glänzende, feine Kriställchen abgeschieden. Wird die ölige Fällung mit einer Spur des festen Aurates geimpft, so erstarrt das Öl augenblicklich und gleichzeitig erfüllt sich die darüber stehende Flüssigkeit mit Kriställchen des Doppelsalzes. Dasselbe wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und vakuumtrocken analysiert.

I. 0·3992 *g* ließen beim Glühen 0·1667 *g* metallisches Gold zurück.

---

[1] Monatshefte für Chemie (1904), 135 u. f.

II. 0·3290 *g* ließen beim Glühen 0·1375 *g* metallisches Gold zurück.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_7H_{17}ON.HCl+AuCl_3$ |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | |
| Au | 41·76 | 41·79 | 41·84 |

Der Schmelzpunkt des Doppelsalzes liegt zwischen 101 und 103°.

### Aurichlorat des Dimethyldiacetonalkamins.

Durch Zusatz von Goldchloridlösung zu der mit Salzsäure angesäuerten wässerigen Lösung des Dimethyldiacetonalkamins wurde eine gelbe, flockige, in kaltem Wasser schwer lösliche Fällung erhalten. Das Golddoppelsalz schmilzt in heißem Wasser zu einem rotbraunen Öl. Aus der heiß gesättigten wässerigen Lösung fiel es beim Erkalten in wolligen Kriställchen aus.

I. 0·3062 *g* des vakuumtrockenen, gefällten Aurates ließen beim Glühen 0·1239 *g* metallisches Gold zurück.

II. 0·2263 *g* des vakuumtrockenen, aus heißem Wasser umkristallisierten Aurates ließen beim Glühen 0·0919 *g* Gold zurück.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_8H_{19}NO.HCl+AuCl_3$ |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | |
| Au | 40·46 | 40·61 | 40·64 |

Das umkristallisierte Doppelsalz schmilzt um 185° herum unscharf und nach vorangegangener Dunkelfärbung.

# Beitrag zur Kenntnis des Oxy-β-Isohexyl-amins

von

**Moritz Kohn.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Juni 1905.)

Vor mehr als drei Jahren habe ich in Gemeinschaft mit Lindauer[1]) das Oxy-β-Isohexylamin

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!>\! C(OH) \\ \quad\quad | \\ \quad\quad CH_2.CH.NH_2CH_3$$

[2-Methyl-4-Aminopentanol(2)], ausgehend vom Diacetonalkohol, durch Überführung in das Oxim und Reduktion des letzteren dargestellt und beschrieben. Ich habe nun auch das Verhalten dieses Aminoalkohols bei der Oxydation untersucht.

## Oxydation des Oxy-β-Isohexylamins.

10 *g* der Base wurden mit einem Gemisch von 25 *g* Chromtrioxyd (d. i. etwa die für 30 berechnete Menge), 37 *g* konzentrierter Schwefelsäure und 250 $cm^3$ Wasser am Rückflußkühler gekocht, bis die Flüssigkeit eine rein grüne Farbe angenommen hatte.

---

[1] Monatshefte für Chemie (1902); 754 u. f.

Das war nach etwa zehnstündigem Kochen der Fall. Das Gemisch wurde dann unter Ersatz des übergehenden Wassers abdestilliert, bis die saure Reaktion der überdestillierenden Anteile verschwunden war.

Aus dem Destillationsrückstand wurde durch überschüssiges Baryumkarbonat das Chromoxyd und die Schwefelsäure ausgefällt, hierauf wurde filtriert und das Filtrat auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen eingeengt. Durch Digestion dieser Lösung mit frisch gefälltem Kupferhydroxyd[1]) auf dem Wasserbade und darauffolgendes Kochen wurde nach der Filtration eine tief blaue Lösung erhalten. Dieselbe wurde auf dem Wasserbade nahezu vollständig eingedampft, der das Kupfersalz enthaltende Abdampfrückstand mit überschüssigem Alkohol angerührt und das kristallinisch abgeschiedene Kupfersalz abgesaugt. Es wurde durch Lösen in möglichst wenig Wasser und neuerliches Ausfällen mit Alkohol gereinigt. Die Analyse des bei 105° getrockneten Salzes ergab:

0·4166 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·1938 *g* Wasser, 0·4581 *g* Kohlensäure und 0·1374 *g* Kupferoxyd.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_6H_{12}O_4N_2Cu$ |
|---|---|---|
| C ......... | 29·99 | 30·02 |
| H ......... | 5·17 | 5·05 |
| Cu ........ | 26·35 | 26·52 |

Die erhaltenen Zahlen stimmen für das Kupfersalz einer Amidopropionsäure. Seine Eigenschaften, vor allem die Unlöslichkeit in Alkohol, beweisen, daß das Kupfersalz des gewöhnlichen Alanins vorliegt.

Das die bei der Oxydation entstandene flüchtige Säure enthaltende Destillat wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und wiederum abdestilliert. In den übergehenden Anteilen

[1]) Das Kupferhydroxyd wurde nach der Angabe Heintz (Ann. 198; 49) aus Kupfersulfat und Barythydrat dargestellt.

konnte durch die Jodoformprobe, sowie mittels Nitroprussidnatrium Aceton sehr deutlich nachgewiesen werden. Die zurückgebliebene Lösung des Natriumsalzes wurde auf dem Wasserbade eingeengt, dann mit Schwefelsäure stark angesäuert und die flüchtige Säure neuerlich abdestilliert. Sie lieferte ein in schönen Nadeln kristallisierendes Silbersalz, das vakuumtrocken der Analyse unterworfen wurde.

I. 0·2863 *g* ließen beim Glühen 0·1833 *g* Silber zurück.

II. 0·1840 *g* ließen beim Glühen 0·1178 *g* Silber zurück.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_2H_3O_2Ag$ |
|---|---|---|---|
| | I | II | |
| Ag | 64·02 | 64·02 | 64·64 |

Die bei der Oxydation entstandene flüchtige Säure ist somit fast reine Essigsäure.

Die von mir aufgefundenen Produkte der Oxydation des Oxy-β-Isohexylamins (Aceton, Alanin und Essigsäure) stehen in guter Übereinstimmung mit der auf Grund der Bildungsweise sich ergebenden Struktur des genannten Aminoalkohols:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>C(OH) \qquad \nearrow CH_3.CO.CH_3$$

$$\qquad | \qquad\qquad\qquad \searrow COOH.CH.NH_2.CH_3$$

$$CH_2.CH.NH_2.CH_3$$

---

Die bei der Einwirkung von Aldehyden auf das Diacetonalkamin gemachten Beobachtungen[1] haben mich voraussehen lassen, daß das Oxy-β-Isohexylamin als ein Stellungsisomeres des Diacetonalkamins gleichfalls mit Aldehyden unter Bildung von Tetrahydrometaoxazinderivaten in Reaktion treten könnte:

---

[1] M. Kohn, Monatshefte für Chemie (1904); 817 u. f., 850 u. f.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \Big> \begin{matrix} C(OH) \\ | \\ CH_2.CHNH_2.CH_3 \end{matrix} + R.CHO = \begin{matrix} & & O & & \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \Big> C \begin{matrix} / & & \backslash \\ | & & | \\ \backslash & & / \end{matrix} \begin{matrix} CH.R \\ \\ NH \end{matrix} + H_2O$$

$$CH_2 \quad CH \quad | \quad CH_3$$

Wie meine Versuche ergeben haben, wirkt das Oxy-β-Isohexylamin tatsächlich leicht auf Aldehyde ein, indem unter Wasseraustritt einsäurige sekundäre Basen entstehen, die wiederum vor allem ihrer niederen Siedepunkte wegen als Tetrahydrometaoxazinderivate aufzufassen sind. In dieser Mitteilung werden die Kondensationsprodukte des Oxy-β-Isohexylamins mit Propionaldehyd, sowie mit Benzaldehyd beschrieben.

## Einwirkung von Propionaldehyd auf das Oxy-β-Isohexylamin.

Die Kondensation des Propionaldehyds mit dem Oxy-β-Isohexylamin zur Base

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \Big> C \begin{matrix} & O & \\ / & & \backslash \\ | & & | \\ CH_2 & & NH \\ \backslash & & / \\ & CH & \\ & | & \\ & CH_3 & \end{matrix} CH.CH_2.CH_3$$

vollzieht sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur. Äquimolekulare Mengen der beiden Substanzen wurden unter Kühlung zusammengebracht. Das Gemisch, welches sich momentan erwärmt und durch ausgeschiedene Wassertröpfchen getrübt hatte, wurde bis zum nächsten Tage stehen gelassen, hierauf mit Äther verdünnt und durch Eintragen von geglühter Pottasche vom Wasser befreit. Die filtrierte ätherische Lösung hinterließ nach dem Verjagen des Äthers einen Rückstand, der bei der Destillation unter Atmosphärendruck (750 *mm*) fast vollständig von 165—170° und zum allergrößten Teil von 165—168° (unkorrigiert) überging.

0·2088 *g* Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 16·1 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 13° C. und 751 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_9H_{19}ON$ |
|---|---|---|
| N........ | 9·00 | 8·93 |

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn ergab:

0·0253 *g* bewirkten, im Toluoldampfe vergast, eine Druckerhöhung von 148 *mm* Paraffinöl (Konstante für Toluol = 910). Daraus berechnetes Molekulargewicht:

| | | Berechnet für $C_9H_{19}ON$ |
|---|---|---|
| *m*......... | 155·5 | 157·23 |

Diese Base stellt ein farbloses, leicht bewegliches Liquidum von ammoniakalischem und gleichzeitig gewürzartigem Geruch dar. Ihre Lösung in verdünnter Salzsäure lieferte mit Platinchloridlösung keine Fällung. Erst beim Konzentrieren im Vakuum über Schwefelsäure schieden sich spießige, glänzende Kristalle ab, die zu büscheligen Aggregaten vereinigt waren. Das Doppelsalz wurde mit Wasser gewaschen und hierauf im Vakuum getrocknet.

0·5177 *g* ließen beim Glühen 0·1390 *g* Platin zurück.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $2(C_9H_{19}ON.HCl)+PtCl_4$ |
|---|---|---|
| Pt ....... | 26·85 | 26·90 |

**Nitrosoverbindung der Base aus Propionaldehyd und Oxy-β-Isohexylamin.**

Die Base wurde in Wasser suspendiert und verdünnte Schwefelsäure bis zum Vorwalten der sauren Reaktion hinzugefügt. In diese Lösung wird eine konzentrierte wässerige

Lösung der doppelten der berechneten Menge Kaliumnitrit (d. i. 2 Moleküle) einfließen gelassen. Das Gemisch wurde etwa zwei Stunden sich selbst überlassen und sodann bis auf etwa 50° erwärmt. Das in der Flüssigkeit als gelbes, moschusartig riechendes Öl abgeschiedene Nitrosoderivat

```
                   O
  CH3          /       \
       > C                  CH.CH2.CH3
  CH3          |         |
          CH2              N.NO
               \       /
                  CH
                   |
                  CH3
```

wurde mit Äther gesammelt, die ätherische Lösung mit einer Pottaschelösung gewaschen, hierauf mit geglühtem Kaliumcarbonat getrocknet und schließlich durch Abdestillieren vom Äther befreit. Das zurückgebliebene Öl wurde nach mehrstündiger Aufbewahrung im Vakuum über Schwefelsäure analysiert.

I. 0·1778 *g* Substanz lieferten nach Dumas verbrannt, 23·2 $cm^3$ feuchten Stickstoff bei 19° C. und 748 *mm* Barometerstand.

II. 0·2335 *g* lieferten 30·2 $cm^3$ feuchten Stickstoff bei 19° C. und 752 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_9H_{18}O_2N_2$ |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | |
| N ...... | 14·76 | 14·71 | 15·08 |

**Einwirkung von Benzaldehyd auf das Oxy-β-Isohexylamin.**

Ein Gemisch äquimolekularer Mengen dieser beiden Körper wurde im Einschmelzrohr vier Stunden auf 120° erhitzt. Der dickliche, schwach gelb gefärbte und durch suspendierte Wassertröpfchen getrübte Röhreninhalt wurde mit Äther verdünnt, die ätherische Lösung mit Pottasche getrocknet und der

nach dem Verjagen des Äthers resultierende Rückstand im Vakuum destilliert. Die Base

$$\begin{array}{ccccc} & & O & & \\ CH_3 \diagdown & & \diagup \; \diagdown & & \\ & C & & CH.C_6H_5 & \\ CH_3 \diagup & | & & | & \\ & CH_2 & & NH & \\ & & \diagdown \; \diagup & & \\ & & CH & & \\ & & | & & \\ & & CH_3 & & \end{array}$$

ging unter einem Druck von 13 *mm* von 145—146° als farbloses, dickliches, der Base aus Benzaldehyd und Diacetonalkamin ähnlich riechendes Öl über.

0·2477 *g* Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 14·6 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 15·5° C. und 742 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{13}H_{19}ON$ |
|---|---|---|
| N...... | 6·72 | 6·84 |

Zur Darstellung des Chloroplatinates wurde die salzsaure Lösung der Base mit Platinchloridlösung versetzt und hierauf im Vakuum über Schwefelsäure konzentriert. Hiebei waren warzenförmige Kristalle ausgefallen, die abgesaugt, mit Wasser gewaschen und für die Analyse im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wurden.

0·3408 *g* Chloroplatinat ließen beim Glühen 0·0806 *g* Platin zurück.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $2(C_{13}H_{19}ON.HCl)+PtCl_4$ |
|---|---|---|
| Pt........ | 23·65 | 23·75 |

Die Nitrosoverbindung stellt ein zähflüssiges Öl von schwachem angenehmen Geruch dar, das bisher nicht in fester Form erhalten wurde.

## Spaltung der Base aus Benzaldehyd und Oxy-β-Isohexylamin durch Erhitzen mit Salzsäure.

4 *g* der Base wurden mit 40 $cm^3$ verdünnter Salzsäure (1 : 12) in eine Röhre eingeschmolzen und zwei Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt. Dabei hatte sich aus dem Rohreninhalt eine reichliche Menge von Öltröpfchen abgeschieden. Die Flüssigkeit wurde mit dem mehrfachen Volumen Wasser verdünnt und das darin suspendierte Öl, welches ausgesprochenen Benzaldehydgeruch besaß, mit Wasserdampf abgeblasen. Es konnte durch Überführung in das bei 92—94° schmelzende Benzalazin als Benzaldehyd identifiziert werden.

Der Destillationsrückstand wurde auf dem Wasserbade bis zur Sirupkonsistenz eingedampft. Ein Teil dieses Sirups wurde mit Platinchloridlösung versetzt. Beim Einengen dieser Lösung im Vakuum über Schwefelsäure schossen gut ausgebildete, orangefarbene Kristalle an, die mit Wasser gewaschen und für die Analyse im Vakuum getrocknet wurden.

I. 0·2581 *g* Substanz ließen beim Glühen 0·0781 *g* metallisches Platin zurück.

II. 0·3122 *g* ließen beim Glühen 0·0944 *g* Platin zurück.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $2\,(C_6H_{15}ON.HCl)+PtCl_4$ |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | |
| Pt..... | 30·26 | 30·24 | 30·27 |

Diese Zahlen beweisen, daß das Chloroplatinat des Oxy-β-Isohexylamins [1] vorliegt.

[1] Das Doppelsalz findet sich bereits in der Abhandlung von M. Kohn und G. Lindauer (Monatshefte für Chemie 1902, 759) beschrieben.

# Über Selencyanpropionsäure

von

**M. Simon.**

Aus dem chemischen Laboratorium der Universität in Innsbruck.

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Juni 1905.)

Nach einer Arbeit von G. Hofmann über Selencyan- und Selenazolverbindungen (Liebig's Annalen, 250, p. 294), in welcher er unter anderem die Selencyanessigsäure dargestellt hat, wurde versucht, eine analoge Verbindung mit der Propionsäure zu erhalten. Als Ausgangsmaterial diente die Chlorpropionsäure, und zwar die α-Verbindung, welche mit Selencyankalium zur Reaktion kommt nach der Gleichung:

$$CH_3.CH.Cl.COOK + KCNSe = CH_3.CH.CNSe.COOK + KCl.$$

Das Kalisalz wurde durch Neutralisieren der α-Chlorpropionsäure mit Pottasche gewonnen.

## Darstellung der Ausgangsmaterialien.

Das Selencyankalium wurde fast genau nach W. Muthmann und C. Schroeder (Chem. Zentralblatt, 1900, II, p. 181) dargestellt. 7 *g* reines Cyankalium werden mit 7·9 *g* präzipitiertem Selen innig verrieben und in einem Porzellanschälchen unter gelindem Anwärmen mit dem Bunsenbrenner zusammengeschmolzen. Die Schmelze wird mit wenig Wasser versetzt und der entstandene dicke Brei auf dem Wasserbade getrocknet, wobei er nur das Wasser verliert, nicht aber fest wird. Die im Exsikkator erstarrte Masse wird mit zirka 150 $cm^3$ absolutem Alkohol in einem Kolben zusammengebracht und in die entstandene Lösung durch zirka zwei Stunden Kohlensäure eingeleitet. Nach dem Filtrieren wird der Alkohol im Wasserbad

abdestilliert und der Kolben hierauf ins Vakuum gestellt. Das Salz löst sich leicht — nach vollständigem Trocknen — von den Kolbenwänden ab. Die Ausbeute beträgt gegen 90·5%. Eine Kalibestimmung (als Sulfat gewogen) ergab 27·44% K (berechnet 27·08%), ein Zeichen, daß durch bloßes Eindampfen der Lösung ein ziemlich reines Präparat erhalten wird, wie auch ähnlich Hofmann in obgenannter Arbeit, p. 296, angibt. Zu erwähnen wäre noch, daß sich beim Lösen des Selencyankaliums in Alkohol ein unangenehmer, zwiebelartiger Geruch bemerkbar macht, der auch stark dem festen Salz anhaften bleibt. Er dürfte vielleicht von merkaptanähnlichen Verbindungen herrühren, die sich bei dieser Behandlung des Selens in kleiner Menge bilden.

Zur Darstellung der α-Chlorpropionsäure wurde milchsaurer Kalk und Phosphorchlorid benützt. Die gewöhnliche Milchsäure des Handels vom spezifischen Gewicht 1·21 enthält 75% Säure (nach Schmidt, Pharm. Chemie, organ. Teil, p. 471). Selbe wird mit Wasser in fünffacher Menge verdünnt und mit reinem Calciumcarbonat gesättigt, bis nach dem Erhitzen von letzterem noch ein kleiner Teil ungelöst bleibt. Nach dem Filtrieren fällt beim Erkalten schon ein großer Teil des Salzes aus. Dieses wird abgesaugt und auf dem Wasserbade getrocknet. Die Mutterlauge liefert beim Eindampfen auch noch ein reines Präparat. Das Salz schmilzt zuerst in seinem Kristallwasser und die Schmelze wird immer dicker. Läßt man die Masse etwas abkühlen, so kann man sie wie einen Teig auseinanderziehen und bald — nach weiterem Abkühlen — pulvern. Auf diese Weise kommt man mit dem Trocknen viel schneller zum Ziele. Durch das Auseinanderziehen und Zerreiben der Masse mischen sich ganz trockene Teilchen mit den übrigen und das Salz klebt nicht mehr fest zusammen. Bald ist es dann nach weiterem Erwärmen und öfterem Umrühren staubtrocken. Das Calciumlactat verliert sein Wasser (5 aq.) bei 100° vollständig (Beilstein, 3. Aufl., 1. Bd., p. 553); vorsichtshalber wurde es noch durch eine Stunde auf 110° erhitzt.

Milchsaurer Kalk und Phosphorchlorid wirken nach folgender Gleichung aufeinander ein (Brühl, Berl. Ber., 9, p. 35):

$$CH_3.CH.OH.COOca^1 + 2PCl_5 = $$
$$= CH_3.CH.Cl.COCl + 2POCl_3 + HCl + caCl.$$

Es wurden 80 *g* Phosphorchlorid in eine tubulierte Retorte gebracht und dazu 30 *g* milchsaurer Kalk gegeben. Ein aufsteigender Kühler dient dazu, um die Dämpfe bei der bald erfolgenden heftigen Reaktion zu kondensieren, während Salzsäuregas entweicht. Ist die Reaktion beendet, so destilliert man nach Vertreibung des Salzsäuregases den Inhalt der Retorte ab, wobei man alles, was über 110° übergeht, aufbewahrt. Diese Flüssigkeit — α-Chlorpropionylchlorid in Phosphoroxychlorid gelöst — wird mit zirka der vierfachen Menge Wasser unter guter Kühlung versetzt. Dabei verlaufen folgende Vorgänge:

1. $CH_3.CH.Cl.COCl + H_2O = HCl + CH_3.CHCl.COOH.$
2. $POCl_3 + 3H_2O = H_3PO_4 + 3HCl.$

Nach beendeter Reaktion wird wiederum aus einer tubulierten Retorte destilliert. Das Thermometer steigt allmählich bis 180 und 186°. Dieses Destillat ist schon fast reine α-Chlorpropionsäure, die nur noch einmal zu rektifizieren ist. Der Anteil, welcher unter 180° übergeht, ist auch noch zu verwenden. Die Säure destilliert nämlich in wässeriger Lösung mit den Wasserdämpfen, wobei die Temperatur stetig steigt (Buchanan, Annalen, 148, p. 171), bis bei 180° die Säure fast wasserfrei übergeht. Man gewinnt daher noch von der Säure, wenn man den Teil, der nach Vertreibung des Salzsäuregases von 100 bis 180° übergeht, mit Äther ausschüttelt, ihn abdestilliert und das Rückbleibende mit der erstgewonnenen Säure behufs Rektifizierung vereinigt.

Bei dreimaliger Wiederholung der Darstellungsmethode wurden 15 *g* reine Säure erzielt.

### Kaliumsalz der Selencyanpropionsäure.

Nach der schon oben angegebenen Gleichung wurden 5·4 *g* α-Chlorpropionsäure mit kohlensaurem Kalium unter

[1] ca = $^1/_2$ Ca.

Zugabe von wenig Wasser neutralisiert, dann erwärmt und zu dieser Lösung des α-chlorpropionsauren Kaliums wurde dann die berechnete Menge (7·2 *g*) festes Selencyankalium gegeben. Nach gelindem Erwärmen war eine Reaktion bemerkbar, worauf der Kolbeninhalt zu einer breiigen Kristallmasse von gelblicher Farbe gestand. Mit Alkohol — unter Erwärmen auf dem Wasserbade — löst sich das gebildete selencyanpropionsaure Salz unter Zurückbleiben von kristallinischem Chlorkalium, welches abfiltriert und mit etwas Alkohol ausgewaschen wird. Vom Filtrate wurde dann der größte Teil des Alkohols abdestilliert und der Rückstand in einer kleinen Porzellanschale am Wasserbade zur weitmöglichsten Trockne gebracht. Um ein zu hohes Aufsteigen der Flüssigkeit an der Schalenwand zu hindern, wurde mit einem über dem Niveau stehenden Glasrohre der Alkoholdampf abgesaugt. Der Rückstand wurde dann in einen Exsikkator über Schwefelsäure und später in einen solchen mit Phosphorsäureanhydrid gegeben und im Vakuum gehalten. Das Trocknen geht sehr langsam vor sich und dauert mehrere Tage. Zum Schlusse resultiert eine bräunliche kristallinische Masse, welche überaus hygroskopisch ist. Diese Masse wurde nochmals in absolutem Alkohol gelöst, um die letzten Reste von Chlorkalium zu entfernen. Nach abermaligem gründlichen Trocknen des Rückstandes der Alkoholdestillation wurde in Methylalkohol gelöst, woraus das Salz auch kristallisiert erhalten werden kann. In der Mutterlauge bleibt dann unverbrauchtes Selencyankalium und eventuell chlorpropionsaures oder auch schon etwas milchsaures Kalium zurück. Das Kalisalz bildet sehr zerfließliche, gelbe bis bräunliche Kristalle, die sich in Wasser und Alkohol leicht lösen, kaum dagegen in Benzol oder Chloroform.

Zur Bestimmung des Kaliums wurde das im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Salz in einer kleinen Platinschale mit Salzsäure versetzt, dann am Wasserbade bis zur Trockne gebracht, schwach geglüht und mit konzentrierter Schwefelsäure in Kaliumsulfat übergeführt. Das gebildete Chlorkalium ist nicht frei von Selen und zur Verjagung desselben kann man es nicht so stark erhitzen wie das spätere Kaliumsulfat.

I. 0·1298 *g* Substanz gaben 0·0531 *g* $K_2SO_4$.
II. 0·1391 *g* Substanz gaben 0·0568 *g* $K_2SO_4$.

Ferner wurde eine Verbrennung mit Kupferoxyd und Bleichromat durchgeführt, wobei 0·3176 *g* Substanz 0·2586 *g* $CO_2$ und 0·0662 *g* $H_2O$ gaben.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_4H_4O_2NSeK$ |
|---|---|---|---|
| | I | II | |
| K | 18·33 | 18·26 | 18·06 |
| C | 22·19 | — | 22·22 |
| H | 2·29 | — | 1·85 |

## Natriumsalz.

Wegen der übergroßen Zerfließlichkeit des Kaliumsalzes wurde versucht, das Natriumsalz auf analoge Weise herzustellen. Um es nur mit Natronsalzen zu tun zu haben, wurde ein Selencyannatrium bereitet, und zwar auf dieselbe Art wie das Selencyankalium. Diese Darstellung dürfte noch nicht versucht worden sein, denn Crookes (Annalen, 78, p. 185) erwähnt nur kurz, daß er genanntes Salz durch Neutralisation der freien Selencyanwasserstoffsäure (mit Soda) und Abdampfen im Vakuum erhielt.

Das Cyannatrium wurde nach Wöhler (Graham-Otto, 2, p. 863) dargestellt, und zwar wurden 150 *g* gelbes Blutlaugensalz mit 105 *g* Schwefelsäure, die mit 210 *g* Wasser verdünnt war, in eine geräumige Retorte gebracht, in deren Tubus ein Glasrohr eingesetzt war, um während des Erwärmens — behufs Vermeidung des Stoßens — Luft durchleiten zu können. Vom nach aufwärts gerichteten Halse der Retorte geht ein Glasrohr in eine Wulf'sche Flasche mit Chlorcalcium, welche mit einem U-Rohre verbunden ist, das auch Chlorcalcium enthält. Diese beiden Gefäße stehen in 30° warmem Wasser. An das U-Rohr wurde die Vorlage angeschlossen, welche reines Ätznatron (aus Natrium), und zwar 28 *g*, in der hinreichenden Menge Alkohol gelöst, enthielt. Von dieser führt noch ein Rohr in den Kamin, um die entweichende Blausäure zu entfernen. Der Inhalt der Vorlage scheidet bald kristalli-

nisches Cyannatrium aus. Nach Beendigung der Operation wird das Salz vorsichtig auf eine Porzellanplatte mit Filtrierpapier gebracht und abgesaugt, darauf über Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute betrug zirka 20 *g*.

Zur Herstellung des Selencyannatriums wurden 5 *g* Cyannatrium und 7·9 *g* Selen in einem Porzellanschälchen zusammengeschmolzen und im übrigen gerade wie beim Selencyankalium verfahren. Wird das eingeengte alkoholische Filtrat über Schwefelsäure gestellt, so kristallisieren bald weiße Blättchen aus. Das sonstige Verhalten des Salzes entspricht ganz dem der Kaliumverbindung.

Die quantitative Analyse der Substanz wurde vollständig durchgeführt, und zwar wie folgend: Das bis zur Gewichtskonstanz über Phosphorsäureanhydrid getrocknete Salz wurde in ein Erlenmayerkölbchen gebracht, welches einen zweifach durchbohrten Kork besitzt. In der einen Bohrung steckt ein kleiner Scheidetrichter zur Aufnahme von verdünnter Schwefelsäure, in der zweiten ein Knierohr, welches mit einem kleinen Kühler verbunden ist, an welchen sich zwei schmale Zylinder anschließen, die je ein Ein- und Ableitungsrohr tragen und mit saurer Silbernitratlösung von bekanntem Gehalt beschickt werden. Nachdem die Schwefelsäure zur Salzlösung geflossen ist, wobei sofort Selenausscheidung erfolgt, wird erwärmt, während gleichzeitig ein Kohlensäurestrom durch den Trichter eingeleitet wird. In den Zylindern beginnt bald die Fällung von Cyansilber.

Nachdem alle Blausäure übergetrieben ist, wurde das Cyansilber abfiltriert und im Filtrat der Überschuß des Silbernitrates durch Rhodanlösung bestimmt. Im Kölbchen wurde das Selen vom schwefelsauren Natron durch Filtration getrennt und bei 100° auf gewogenem Filter getrocknet. Das Filtrat wurde in einem Platinschälchen eingedampft und das Natron wie gewöhnlich als Sulfat bestimmt. Da sich das Salz nach folgender Gleichung zersetzt:

$$NaCNSe + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCN + Se$$

(Crookes, l. c. p. 178), so ist es möglich, alle Bestimmungen in einer Operation zu vollführen.

0·2966 *g* Substanz gaben 0·1820 *g* Selen und zur Bildung des Cyansilbers wurden 0·3942 *g* Silbernitrat verbraucht. Da die Natronbestimmung verloren ging, wurde mit 0·4294 *g* Substanz eine zweite vollführt, welche 0·2358 *g* $Na_2SO_4$ gab.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für CNSeNa |
|---|---|---|
| Na ........ | 17·79 | 17·96 |
| CN ........ | 20·33 | 20·32 |
| Se ........ | 61·36 | 61·72 |

Das Natriumsalz der $\alpha$-Chlorpropionsäure wurde durch Neutralisieren von freier Säure (8 *g*) mit Soda (4 *g*) unter Zugabe von etwas Alkohol erhalten und dann in diese Lösung sofort die berechnete Menge (9·5 *g*) Selencyannatrium gegeben Hierauf wurde der Kolben mit einem Luftkühler versehen und auf dem Wasserbade 3 bis 4 Stunden erhitzt. Die Flüssigkeit scheidet bald Kristalle von Chlornatrium aus und erstarrt weiterhin fast ganz. Nach dem Trocknen im Vakuum wird das Salzgemisch mit absolutem Alkohol unter Erwärmen ausgesogen und vom Chlornatrium abfiltriert. Die Lösung wird eingeengt worauf das Salz auskristallisiert. Es wird getrocknet und dann noch zweimal aus absolutem Alkohol umkristallisiert, wobei die kleinen Reste von Chlornatrium jedesmal abfiltriert werden. Eventuell unverbraucht gebliebenes Selencyannatrium bleibt in der Mutterlauge. Das reine selencyanpropionsaure Natron scheidet mit verdünnter Schwefelsäure kein Selen ab, wohl aber das Selencyannatrium. Man kann dadurch die Reinheit des Salzes erkennen. Um zu erfahren, ob es chlorfrei ist, wurde folgendermaßen verfahren: Etwas von der alkoholischen Lösung wurde in einen Tiegel gegeben, dann entzündet und nach dem Abbrennen des Alkohols wurde der Rest schwach geglüht, wobei sich das Selen zum Teil verflüchtigte, zum Teil als selenigsaures Natron zurückblieb. Wird die Lösung davon direkt mit Silbernitrat geprüft, so gibt auch das selenigsaure Natron außer dem eventuell vorhandenen Chlornatrium einen in Salpetersäure nur schwer löslichen Niederschlag. Man kann in diesem Falle die selenige Säure durch Zusatz von etwas

Kupfervitriollösung ausfällen. Selenigsaures Kupfer ist in Wasser unlöslich (Gmelin-Kraut, Handbuch, 6. Aufl., 3. Bd., p. 624). Nach dem Abfiltrieren desselben kann wie gewöhnlich auf Chlor geprüft werden.[1]

Das Salz bildet weiße, kleine Kristalle mit gelbem Stich, leicht löslich im Wasser, etwas schwer in Alkohol. Es ist fast nicht hygroskopisch.

Zur Bestimmung des Natriums wurde genau wie beim Kaliumsalz verfahren.

0·1891 *g* Substanz gaben 0·0678 *g* $Na_2SO_4$.
Ferner wurden 0·1464 *g* Substanz mit Kupferoxyd und Bleichromat bei vorgelegtem, auf 160° erhitztem Bleisuperoxyd verbrannt und gab 0·1287 *g* $CO_2$ und 0·0262 *g* $H_2O$.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_4H_4O_2NSeNa$ |
|---|---|---|
| Na....... | 11·58 | 11·50 |
| C........ | 23·97 | 24·00 |
| H ....... | 1·98 | 2·00 |

## Äthylester.

3 *g* chlorpropionsaures Äthyl (käuflich) wurde mit etwas Alkohol und 3·2 *g* Selencyankalium in einen kleinen Kolben gebracht, dann bei aufgesetztem Luftkühler gegen zwei Stunden am Wasserbad erhitzt, wobei reichliche Ausscheidung von Chlorkalium stattfand. Das Produkt wurde mit absolutem Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung durch Destillation zum größten Teile vom Alkohol befreit und der Rest im Vakuum getrocknet. Um noch vorhandenes Chlorkalium beziehungsweise Selencyankalium zu entfernen, wurde der Ester in Äther gelöst,[2] von den zurückgebliebenen Salzen abfiltriert, der Äther abdestilliert und der Rückstand wieder im Vakuum getrocknet.

---

[1] Selenigsaures Silber schwärzt sich nicht am Licht (Gmelin-Kraut, l. c., p. 929); durch eine Schwärzung wird ein allenfalls ausfallendes Chlorsilber noch als solches bestätigt.

[2] Auch Schwefelkohlenstoff eignet sich gut zur Lösung.

0·2819 *g* Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd, Bleichromat und vorgelegtem Kupfer 0·3657 *g* $CO_2$ und 0·1175 *g* $H_2O$.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_6H_9O_2NSe$ |
|---|---|---|
| C | 35·36 | 34·95 |
| H | 4·64 | 4·37 |

Der Ester stellt ein rotbraunes Öl dar, von abscheulichem Geruch und brennendem Geschmack. Eine kleine Menge, in den Mund gebracht, bringt schon Anschwellungen hervor, welcher Zustand längere Zeit anhält. In Wasser sinkt der Ester unter, beim Kochen damit verändert er sich nur wenig und langsam. In einer Eprouvette erhitzt, zersetzt er sich unter Verkohlung und Ausstoßung von Dämpfen, die isonitrilartig riechen.

**Verseifung des Esters.**

Etwas von dem Ester wurde mit alkoholischer Natronlauge am Wasserbade längere Zeit erhitzt, darauf noch Alkohol bis zur klaren Lösung zugefügt und dann Kohlensäure eingeleitet, bis alles überschüssige Natronhydrat gebunden war. Filtriert man vom gebildeten Natriumcarbonat unter Erwärmen ab und verjagt den Alkohol, so zeigt sich beim Ansäuern der wässerigen Lösung des Rückstandes sofort eine Ausscheidung von Selen. Es tritt also keine Reaktion entsprechend der Gleichung ein:

$$CH_3.CH.CNSe.COOC_2H_5+NaHO =$$
$$= CH_3.CH.CNSe.COONa+C_2H_5.OH,$$

sondern sie dürfte wie folgend verlaufen:

$$CH_3.CH.CNSe.COOC_2H_5+2NaHO =$$
$$= CH_3.CH.OH.COONa+NaCNSe+C_2H_5.OH.$$

Die Ausscheidung von Selen beim Ansäuern deutet schon auf Selencyansalz; ferner wurde nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure die Flüssigkeit aufgekocht und darüber ein mit Eisenoxyduloxydsalz getränkter und alkalisch gemachter Papierstreifen gehalten, der darauf, mit Salzsäure befeuchtet, blau wurde; es war also Blausäure aufgetreten. Nach

dem Vertreiben derselben wurde mit Permanganat erhitzt und etwas von den Dämpfen in destilliertes Wasser geleitet. Dabei konnte man schon Aldehydgeruch wahrnehmen und nach Vorsetzen des Destillats mit ein paar Tropfen fuchsinschwefliger Säure trat schöne Rotfärbung ein, ein Zeichen, daß auch Milchsäure sich gebildet hatte.

## Methylester.

Dieser Ester wurde dargestellt durch gelindes Erwärmen von selencyanpropionsaurem Kali (2·2 *g*) mit Jodmethyl (1·5 *g*) auf dem Wasserbade. Das Kalisalz wurde in wenig Methylalkohol gelöst und dann das Jodmethyl zugefügt. Nach längerem Erwärmen wurde vom gebildeten Jodkalium abfiltriert und das Filtrat im Vakuum behandelt. Der Ester ist in Schwefelkohlenstoff löslich und kann daher durch dieses Lösungsmittel von noch vorhandenen Salzen gereinigt werden.

Der Ester ist ebenfalls ein rotbraunes Öl von widerlichem Geruch und gleicht in allen seinen Eigenschaften ganz der Äthylverbindung. Von einer Elementaranalyse wurde wegen Mangel an genügendem Material abgesehen.

## Freie Säure.

Säuert man das Natronsalz der Selencyanpropionsäure in wässeriger Lösung mit verdünnter Schwefelsäure an und schüttelt mit Äther aus, so geht die frei gewordene Säure in diesen über, wobei er sich gelb färbt. Die ätherische Lösung wird zum größten Teil vom Äther durch Destillation befreit und der Rückstand ins Vakuum gebracht. Es resultiert eine gelbliche, dicke Flüssigkeit von eigentümlichem Geruche, die bei —15° noch nicht erstarrt.

Sie reagiert stark sauer und löst kohlensaure Alkalien langsam auf. Läßt man sie längere Zeit in einem verschlossenen Kolben stehen, der eine geringe Menge Wasser enthält, so tritt eine reichliche Entwicklung von Blausäuredämpfen ein, die so weit gehen kann, daß sie den Pfropfen vom Kolben treibt. Hiebei ist jedoch keine Veränderung der Farbe und keine Selenausscheidung bemerkbar; auch bildet sich keine Selencyanwasserstoffsäure, da verdünnte Schwefelsäure z. B. keine

Fällung von Selen bewirkt. Auf Filtrierpapier läßt ein Tropfen der Säure nach längerer Zeit einen roten Selenfleck zurück.

Zu den Analysen der freien Säure möge bemerkt werden, daß das Wasser respektive der Wasserstoffgehalt stets zu hoch ausfiel. Der Grund liegt darin, daß es nach den gewöhnlichen Methoden bei organischen Verbrennungen unmöglich war, die selenige Säure in diesem Falle vollständig zurückzuhalten. Die Bindung mit Bleichromat respektive vorgelegtem metallischem Kupfer oder Bleisuperoxyd kann nur eine sehr lose sein, da im Chlorcalciumrohr das Wasser sauer reagierte und selenige Säure darin nachweisbar war. G. Hofmann (l. c.) scheint bei der analogen Verbindung der Essigsäure ähnliche Erfahrungen gemacht zu haben. Es sollen hier vier Analysen aufgeführt werden, und zwar zwei vollständige und zwei, bei denen nur das Wasser respektive der Wasserstoff bestimmt wurde. Die Substanz war dabei jedesmal bis zum konstanten Gewicht im Vakuum über Phosphorsäureanhydrid getrocknet worden.

I. 0·2594 *g* Substanz gaben 0·0824 *g* $H_2O$ und 0·2571 *g* $CO_2$.
II. 0·2521 *g* Substanz gaben 0·0824 *g* $H_2O$.
III. 0·2063 *g* Substanz gaben 0·0645 *g* $H_2O$ und 0·2042 *g* $CO_2$.
IV. 0·1591 *g* Substanz gaben 0·0500 *g* $H_2O$.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | | | Berechnet für $C_4H_5O_2NSe$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | I | II | III | IV | |
| C ............ | 27·02 | — | 26·99 | — | 26·97 |
| H ............ | 3·50 | 3·60 | 3·44 | 3·45 | 2·81 |

## Versuche zur Darstellung von Schwermetallsalzen der Selencyanpropionsäure.

Selencyanpropionsaures Kali oder Natron gibt in wässeriger Lösung mit Silbernitrat einen gelben Niederschlag, der sich am Licht bräunt. Ein anderer Versuch wurde mit den beiden Agenzien in alkoholischer Lösung gemacht. Es fällt da zuerst ein weißer, an Chlorsilber erinnernder Niederschlag aus, der bald zitronengelb wird und, dem Licht ausgesetzt, sich braun färbt. Wird selber getrocknet und am Platinblech erhitzt, so flammt er plötzlich mit schön blauem Licht auf unter Zurücklassung eines voluminösen Rückstandes von Selensilber. Zwei quantitative Bestimmungen des Silbers gaben keine brauchbaren Resultate und waren auch untereinander ungleich. Es liegt also kein homogener Körper vor, sondern er dürfte ein Gemisch von Selencyansilber und milchsaurem Silber sein.

Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure konnte Blausäure (wie oben) nachgewiesen werden; zugleich schied sich dabei etwas Selen ab. Wird die schwefelsaure Lösung mit Kaliumbichromat (oder Permanganat) versetzt, so entweicht beim Kochen Aldehyd (nachgewiesen mit fuchsinschwefliger Säure), welche Reaktion für Milchsäure spricht.

Ebenso ungünstig fielen auch die Versuche zur Herstellung des Kupfersalzes aus. Versetzt man eine Lösung von selencyanpropionsaurem Natron mit Kupfervitriol- oder Grünspanlösung, so entsteht kein Niederschlag. Sättigt man mit wenig Wasser verdünnte Selencyanpropionsäure mit grünem, basisch kohlensaurem Kupfer unter Erwärmen ab, so färbt sich der Überschuß des Carbonates bald dunkel von Selenkupfer. Aus der grünen Lösung entweicht beim Ansäuern Blausäure und mit Permanganat erwärmt, entsteht Aldehyd. Es findet also bei dieser Darstellung eine Zersetzung statt.

Macht man obigen Versuch in der Kälte, so bleibt der Überschuß des Kupfercarbonats rein grün. Wird dann das wässerigalkoholische Filtrat im Vakuum verdunstet, so tritt eine Zersetzung ein, indem sich schön grüne, ölige Tropfen oberhalb der Lösung abscheiden, die in Äther löslich sind, welche Lösung aber unter Abscheidung von Selen weiter zerfällt; außer diesen Tropfen bleibt ein lichtgrünes, in Alkohol lösliches Produkt zurück, das beim Abdampfen desselben auch zerfällt, wobei es sich dunkel färbt.

---

# Zur Kenntnis der *o*-Benzoylbenzoesäure

von

Dr. phil. **Hugo Lang.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Juni 1905.)

Seit der ersten Darstellung der *o*-Benzoylbenzoesäure ist diese Säure wegen ihrer nahen Beziehung zum Anthrachinon[1] und ihrer interessanten Eigenschaften als Ketonsäure,[2] Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen. Um so auffallender ist es, daß bisher nur sehr wenig Derivate derselben bekannt sind; diese sind alle nach der Synthese von Friedel und Crafts gewonnen, so z. B. die Chlorbenzoylbenzoesäuren aus Chlorphtalsäureanhydrid und Benzol oder aus Chlorbenzol und Phtalsäureanhydrid, ebenso die Brombenzoylbenzoesäure und die Dichlorbenzoylbenzoesäure. Ein Nitroderivat der *o*-Benzoylbenzoesäure war überhaupt nicht bekannt. Auf Veranlassung meines verehrten Lehrers Herrn Prof. Dr. Goldschmiedt unternahm ich es nun, durch direkte Einwirkung von Salpetersäure auf *o*-Benzoylbenzoesäure ein Nitroderivat darzustellen, welches dann zum Ausgangspunkte der weiteren Untersuchung gemacht werden sollte. Nach vielen Versuchen haben sich die folgenden Methoden als die besten bewährt:

2 *g* *o*-Benzoylbenzoesäure wurden in einen großen Überschuß von rauchender Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1·49)

---

[1] Behr, Dorp, Berl. Ber., *7*, 578 (1874), vergl. auch Liebermann, Berl. Ber., *7*, 805 (1874).

[2] A. Haller und A. Guyot, C. r. Acad. des sciences *119*, 139 (1894); A. Haller und A. Guyot, C. r. Acad. des sciences *129*, 1213 bis 1216 (1899); Bull. Soc. Chim. Paris (3) *25*, 54. — Graebe, Berl. Ber., *33*, 2026 (1900). — H. Meyer, Monatshefte für Chemie, *25*, 475 bis 486 (1904).

unter guter Kühlung eingetragen und dann eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten wurde vorsichtig mit kaltem Wasser gefällt, wobei sich ein gelbliches Öl ausschied, das bald erstarrte. Leichter wurde der Körper erhalten, wenn man wasserfreie *o*-Benzoylbenzoesäure (Schmelzpunkt 127°) verwendete und nach dem Eintragen in Salpetersäure 12 Stunden stehen ließ und dann erst erwärmte.

Ein etwas reineres Produkt und bessere Ausbeuten wurden nach folgendem Verfahren, das später auch immer angewendet wurde, erhalten.

10 *g* wasserfreier *o*-Benzoylbenzoesäure wurden sehr langsam unter Eiskühlung in konzentrierte Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1·52) eingetragen. Die Lösung wurde 4 bis 5 Stunden in der Kälte stehen gelassen und dann in Eiswasser langsam eingegossen. Schon nach einer Stunde erstarrte das gelbliche Öl zu einer festen Masse; diese wurde mit Wasser gewaschen, in verdünnter Sodalösung aufgelöst, mit Tierkohle gekocht und nach dem Filtrieren mit Salzsäure angesäuert. Die ausfallende kristallinische Masse wurde mit kaltem Methylalkohol gewaschen, aus Benzol und dann zweimal aus Methylalkohol umkristallisiert.

Der Körper bildete dann sehr schöne, schwach gelblich gefärbte Prismen, die bei 183 bis 184° schmolzen. Er ist sehr leicht löslich in heißem Alkohol, Äther, Benzol, schwer in kaltem Methylalkohol und heißem Wasser.

Zur Neutralisation von 0·4217 *g* wurden 15·3 $cm^3$ $^n/_{10}$ KOH verbraucht. Molekulargewicht:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{14}H_9O_5N$ |
|---|---|---|
| Mol. Gew.... | 276 | 271 |

I. 0·1772 *g* gaben 7·6 $cm^3$ Stickstoff bei 20° und 750 *mm* Barometerstand.

II. 0·3640 *g* gaben 17·0 $cm^3$ Stickstoff bei 22° und 740 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

| | Gefunden I | Gefunden II | Berechnet für $C_{14}H_9O_5N$ |
|---|---|---|---|
| N........ | 5·14 | 4·86 | 5·16 |

### Methylester der Nitrobenzoylbenzoesäure.

2 *g* Nitrobenzoylbenzoesäure wurden mit einem großen Überschuß von Methylalkohol und einigen Kubikzentimetern konzentrierter Schwefelsäure 2 Stunden am Wasserbad erwärmt, nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt und mit Sodalösung versetzt. Nach dem Ausäthern und Verdunsten des getrockneten Äthers blieb ein Öl zurück, das sehr bald erstarrte. Die Kristallmasse wurde mit verdünntem Methylalkohol gewaschen und aus Propylalkohol umkristallisiert. Auf diese Weise erhielt ich sehr große, fast weiße Prismen vom Schmelzpunkt 105°; sie sind leicht löslich in heißem Benzol und in Äthylalkohol, sehr schwer in Wasser und Propylalkohol.

0·1748 *g* gaben 8·1 $cm^3$ Stickstoff bei 20° und 740 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{15}H_{11}O_5N$ |
|---|---|---|
| N ......... | 5·1 | 4·9 |

Während diese Untersuchungen im Gange waren, erschien eine Arbeit von A. Kliegl,[1] in welcher eine auf ganz andere Weise erhaltene Nitrobenzoylbenzoesäure beschrieben und als *o*-Benzoyl-*p*-nitrobenzoesäure bezeichnet worden ist. Der Schmelzpunkt dieser Säure wird von Kliegl bei 161 bis 162° (aus Benzol) angegeben. Nun habe auch ich bei meiner Säure, wenn sie aus Benzol umkristallisiert wurde, den Schmelzpunkt bei 160 bis 161° beobachtet, welcher bis auf 184° stieg, wenn die Säure dann noch aus Methylalkohol umkristallisiert wurde. Bei dem Versuche, die bei 184° schmelzende Säure wieder aus Benzol zu kristallisieren, blieb der Schmelzpunkt konstant. Kliegl hat auch den Methylester der Säure dargestellt und dieser erwies sich beim unmittelbaren Vergleich und durch den gleichen Schmelzpunkt (an demselben Thermometer) als identisch mit dem von mir erhaltenen. Für

[1] A. Kliegl, Berl. Ber., *38*, 294 (1905).

die Überlassung einer Probe dieses Präparates sei Herrn Kliegl auch hier herzlicher Dank ausgesprochen.

Die Darstellung des lange vergeblich gesuchten isomeren Esters der *o*-Benzoylbenzoesäure gelang erst H. Meyer[1] mittels der Thionylchloridmethode. Mit Thionylchlorid glückte es auch hier, den isomeren Nitrobenzoylbenzoesäuremethylester zu erhalten. Dieser kristallisiert in großen, monoklinen Prismen (aus Ligroin) und schmilzt bei 131°. Er ist leicht in Äther, Chloroform und heißem Benzol, schwer in Ligroin löslich.

Das Chlorid der Nitrobenzoylbenzoesäure (mit Thionylchlorid in üblicher Art aus der Säure erhalten) ist ein weißer, in Benzol und kaltem Methylalkohol schwer löslicher Körper, der sich bald an der Luft zersetzt. Auch in der Kapillare bräunt sich der Körper bald beim Erhitzen und zersetzt sich sehr rasch bei 127 bis 129°.

Die Reduktion der Nitrobenzoylbenzoesäure wurde nach den Angaben Kliegl's mit Ferrosulfat und Ammoniak durchgeführt, und die erhaltene Aminobenzoylbenzoesäure stimmt in all ihren Eigenschaften und ihrem Schmelzpunkt (195°) mit der von Kliegl dargestellten überein.

Beim Behandeln der *o*-Benzoylbenzoesäure mit konzentrierter Salpetersäure tritt also die Nitrogruppe in den Benzoesäurekern, und zwar in *p*-Stellung zur Benzoylgruppe.

### Nitrierung des Benzoylbenzoesäuremethylesters.

Da bei der Nitrierung eines Esters die Nitrogruppe häufig an eine andere Stelle dirigiert wird wie bei der Nitrierung der Säure, wurde versucht, den Methylester der *o*-Benzoylbenzoesäure (Schmelzpunkt 52°) zu nitrieren. Auch hier hat sich die Nitrierung mit sehr konzentrierter Säure (spezifisches Gewicht 1·52) am besten bewährt.

2 *g* Ester wurden in fein geriebenem Zustande in die mit einer Kältemischung gekühlte Salpetersäure eingetragen und nach vierstündigem Stehen auf Eis gegossen. Die erstarrte weiße Masse wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet, dann mit Äther gewaschen und aus einem Gemisch von Äther und

---

[1] H. Meyer, l. c.

Alkohol umkristallisiert. Der Körper bildet dann weiße, glänzende Blättchen, die bei 136° unter Zersetzung schmelzen. Er ist leicht in Alkohol, Chloroform und heißem Benzol löslich, ziemlich schwer in kaltem Äther, unlöslich in Wasser.

I. 0·2020 *g* gaben 15·2 $cm^3$ Stickstoff bei 19° und 747 *mm* Barometerstand.

II. 0·2217 *g* gaben 17·7 $cm^3$ Stickstoff bei 20° und 740 *mm* Barometerstand.

III. 0·2000 *g* gaben 0·1368 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | | Berechnet für $C_{15}H_{10}N_2O_7$ |
|---|---|---|---|---|
| | I | II | III | |
| N ......... | 8·5 | 8·8 | — | 8·5 |
| $OCH_3$...... | — | — | 9·0 | 9·5 |

Bei der Nitrierung des Esters entsteht also ein Dinitroprodukt. Bisher ist es mir nicht gelungen, aus dem Ester ein Mononitroprodukt zu gewinnen. Leider bin ich äußerer Verhältnisse halber vorläufig nicht in der Lage, die Arbeit fortzusetzen, weshalb ich die bisher erhaltenen Resultate veröffentliche.

---

## Nachschrift.

Während des Druckes vorstehender Abhandlung — der Autor derselben hat inzwischen mein Laboratorium verlassen — habe ich in Erfahrung gebracht, daß die »Basler chemische Fabrik« in einem Patente für ein Verfahren zur Darstellung von Anthrachinonderivaten, die direkte Nitrierung der *o*-Benzoylbenzoesäure geschützt hat. Das Referat (Centralbl. 1904, I, 328) hierüber wurde leider übersehen. Die auf diese Weise entstehende Säure ist *o*-*m*-Nitrobenzoylbenzoesäure, während Kliegl's Säure als *o*-Benzoyl-*p*-nitrobenzoesäure aufgefaßt wird. Demnach würde die Nitrosäure Lang's, welche,

wie jene des Patentes gewonnen worden ist, von diesen verschieden, hingegen identisch mit jener Kliegl's sein, die einem ganz anderen Verfahren ihre Entstehung verdankt.

Es liegen also Verhältnisse vor, die der Aufklärung bedürfen; hiezu sind in meinem Institute bereits Versuche im Gange.

Prag, 22. Juni 1905.

Goldschmiedt.

---

# Studien über *p*-Oxydesoxybenzoin

von

**Siegmund Weisl.**

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe an der k. k. Technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Mai 1905.)

## A. Theoretischer Teil.

Die Synthese aromatischer Oxyketone wurde zuerst von Nencki und Sieber[1] versucht, indem sie Eisessig und Phenol oder Eisessig und Resorcin, oder andere mehrwertige Phenole mit Hilfe von Zinkchlorid kondensierten.

So entsteht z. B. das Dioxyacetophenon, auch Resacetophenon genannt, nach der Gleichung:

$$CH_3COOH + C_6H_4(OH)_2 = CH_3-CO-C_6H_3(OH)_2 + H_2O.$$

Später hat Rasinsky[2] darauf hingewiesen, daß derartige Körper aus ihren Komponenten unter Verwendung von Phosphoroxychlorid als Kondensationsmittel entstehen können, daß aber die Reaktion nicht immer im gewünschten Sinne, sondern auch nach der folgenden Gleichung verlaufen könne:

$$2CH_3COOH + C_6H_4(OH)_2 = (CH_3COO)_2C_6H_4 + 2H_2O,$$

daß also das Säureradikal in die Hydroxylgruppe des Phenols eintritt, unter Bildung von Phenylestern der verwendeten Säure.

Herr Prof. Dr. W. Suida hat mich beauftragt, zu untersuchen, ob die erstgenannte Reaktion auch dann durchführ-

[1] Journ. f. prakt. Chemie, (2) *23*, 147; (2) *25*, 282.

[2] Journ. f. prakt. Chemie, (2) *26*, 62; (2) *31*, 467.

bar ist, wenn man anstatt der Essigsäure eine substituierte Säure, z. B. die Phenylessigsäure, als eine Komponente verwendet.

Bei Verwendung von Phenol als zweite Komponente würde die Reaktionsgleichung lauten:

$$C_6H_5CH_2-CO\vdots OH+H\vdots C_6H_4OH =$$
$$= C_6H_5-CH_2-CO-C_6H_4OH+H_2O.$$

Man gelangt wieder zu einem Körper, der als Oxyketon aufgefaßt werden kann, der aber zweckmäßiger von der Diphenyläthangruppe abgeleitet wird und dann als Oxydesoxybenzoin aufzufassen wäre, indem im Desoxybenzoin $C_6H_5-CH_2-CO-C_6H_5$ in jenem Kern, der der Carbonylgruppe benachbart ist, ein Wasserstoffatom durch die Hydroxylgruppe ersetzt erscheint.

Es gelang mir einen derartigen Körper darzustellen, indem ich die theoretischen Mengen von Phenol und Phenylessigsäure zusammenschmolz und in die am Rückflußkühler erhitzte Flüssigkeit die dreifache Gewichtsmenge der Phenylessigsäure an frisch umgeschmolzenem und gepulvertem Zinkchlorid in kleinen Portionen eintrug.

Da ich, auf diese Weise vorgehend, keine befriedigenden Ausbeuten erhielt, weil man zum größten Teile die unveränderten Komponenten aus der Reaktionsmasse zurückerhält, so versuchte ich, andere Kondensationsmittel in Verwendung zu ziehen.

Aber sowohl Phosphoroxychlorid als auch Schwefelsäure, endlich Zinntetrachlorid führten bei zahlreichen ausgeführten Versuchen nicht zum gewünschten Ziele, da immer Verharzung des Reaktionsgemisches eintrat.

Ich gab daher weitere Versuche in dieser Richtung hin auf und versuchte auf einem anderen Wege zum Oxydesoxybenzoin zu gelangen.

Es ist bekannt, daß es Gräbe und Bungener[1] gelungen ist, Desoxybenzoin nach der Friedel-Crafts'schen Reaktion aus

---

[1] Berl. Ber., *12*, 1080. Vergl. Berl. Ber., *14*, 1645; *15*, 1680; *22*, 1231, *24*, 3541; *25*, 2239; *32*, 1564.

Phenylessigsäurechlorid, Benzol und Aluminiumchlorid darzustellen. Die Reaktionsgleichung lautet:

$$C_6H_5-CH_2-COCl+C_6H_6 = C_6H_5-CH_2-CO-C_6H_5+HCl.$$

Andrerseits hat Behn,[1] von dem Gedanken ausgehend, daß Nitrokohlenwasserstoffe[2] nach der Friedel-Crafts'schen Reaktion gar nicht reagieren, versucht, solche Nitrokohlenwasserstoffe (wie Nitrobenzol) als Verdünnungsmittel bei dieser Reaktion zu verwenden, wobei er auch die Beobachtung machte, daß die bei dieser Synthese entstehenden Aluminiumdoppelverbindungen sehr gut in Nitrobenzol löslich sind.

So hat Behn unter Anwendung von Nitrobenzol als Verdünnungsmittel aus Acetylchlorid, Thymol und Aluminiumchlorid das entsprechende Phenolketon erhalten, wobei die erzielten Ausbeuten nahezu quantitativ genannt werden.

Es lag nun der Gedanke nahe, die Friedel-Crafts'sche Reaktion in der von Behn modifizierten Form für die Synthese des Oxydesoxybenzoins zu verwerten.

Die entsprechende Reaktionsgleichung lautet dann:

$$C_6H_5-CH_2-COCl+C_6H_5OH =$$
$$= C_6H_5-CH_2-CO-C_6H_4OH+HCl.$$

Tatsächlich erhielt ich durch Kondensation von Phenylessigsäurechlorid, Phenol und Aluminiumchlorid in Gegenwart von Nitrobenzol einen Körper, der sich bei näherer Untersuchung als identisch mit dem Oxydesoxybenzoin erwies, welches ich früher aus Phenol und Phenylessigsäure vermittels Zinkchlorid dargestellt hatte.

Die zweite Methode gibt 60 bis 70prozentige Ausbeuten, während ich nach der ersten Methode nur $20^0/_0$ der Theorie an reinem Oxydesoxybenzoin erhalten konnte.

Macht schon die Darstellung des *p*-Oxydesoxybenzoins aus Phenylessigsäurechlorid die angenommene Konstitution sehr wahrscheinlich, so wurde selbe noch weiterhin sichergestellt durch den Nachweis der charakteristischen Gruppen.

---

[1] D. R. P. 95901.

[2] Berl. Ber., *25*, 3533.

34*

Der Nachweis der freien phenolischen Hydroxylgruppe wurde durch Acetylierung, der Nachweis der Ketogruppe durch Darstellung des Oxims erbracht. Endlich nahm ich die Spaltung des Oxydesoxybenzoins mit Kalilauge vor und erhielt dabei nach der Gleichung:

$$C_6H_5-CH_2\,\vdots\,-CO-C_6H_4OH+H_2O = C_6H_5CH_3+C_6H_4\langle{}^{OH}_{COOH}$$

Toluol und *p*-Oxybenzoesäure.

Die Stellung der Hydroxylgruppe zum Phenylessigsäurereste ist daher die »para«-Stellung. Diese Stellung war auch die theoretisch wahrscheinlichste. Der neue Körper ist daher ein *p*-Oxydesoxybenzoin.

Als Derivat eines Desoxybenzoins waren bei dem gewonnenen Produkte vor allem die Beziehungen interessant, die sich zwischen ihm und seinen Oxydations- und Reduktionsprodukten ergeben würden.

Was zunächst die Oxydation betrifft, so ist bekannt, daß die Stammsubstanz der ganzen Gruppe das Diphenyläthan $C_6H_5-CH_2-CH_2-C_6H_5$ bei der Oxydation in Benzil $C_6H_5-$ $-CO-CO-C_6H_5$ übergeht. In gleicher Weise lassen sich das Benzoin $C_6H_5-C\langle{}^{H}_{OH}-CO-C_6H_5$ und das Hydrobenzoin

$$C_6H_5-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-C_6H_5$$

in Benzil überführen. Das Desoxybenzoin verhält sich anders; es zerfällt bei der Oxydation in zwei Moleküle Benzoesäure.

Wie schon List[1] gezeigt hat, ist aber eine Überführung in Benzil doch möglich, wenn man Mononitrodesoxybenzoin $NO_2-C_6H_4-CH_2-CO-C_6H_5$ mit Chromsäure und Eisessig oxydiert. Man erhält dann Nitrobenzil

$$NO_2-C_6H_4-CO-CO-C_6H_5.$$

Es gelang mir nun auch, das *p*-Oxydesoxybenzoin durch vorsichtig geführte Oxydation in das entsprechende *p*-Oxy-

---

[1] Berl. Ber., *26*, 2453. Vergl. Berl. Ber., *21*, 1304.

benzil $C_6H_5$—CO—CO—$C_6H_4$—OH überzuführen, wobei als Oxydationsmittel ebenfalls Chromsäure verwendet wurde.

Als $\alpha$-Diketon gibt das *p*-Oxybenzil die charakteristische Farbenreaktion von E. Bamberger[1] mit Kalilauge.

Die beiden Ketogruppen wies ich durch Darstellung eines *p*-Oxybenzildioxims nach. Theoretisch sind mehrere stereoisomere Dioxime[2] vorauszusehen.

Bezüglich der Reduktion des *p*-Oxydesoxybenzoins, muß ich folgende, bereits bekannte Tatsachen vorausschicken.

Limpricht und Schwanert[3] haben zuerst versucht, das Desoxybenzoin zu reduzieren. Faßt man es als Keton auf, so hat man bei der Reduktion die Bildung eines sekundären Alkohols, in diesem Falle das Toluylenhydrat $C_6H_5$—$CH_2$—CH(OH)—$C_6H_5$ zu erwarten.

Den beiden Forschern gelang es durch Reduktion des Desoxybenzoins mit Natriumamalgam den genannten Körper zu erhalten, wobei als Nebenprodukte die beiden isomeren Desoxybenzoinpinakone von der allgemeinen Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH_2-C-(OH)-C_6H_5 \\ \qquad\qquad\quad\;\; | \\ CH_5-C_6H_2-C-(OH)-C_6H_5 \end{array}$$

enstanden.

Zagumeny[4] und später Blank[5] haben gezeigt, daß die Desoxybenzoinpinakone vornehmlich dann entstehen, wenn die Wasserstoffentwicklung bei der Reduktion langsam verläuft, also besonders bei Verwendung von Zinkstaub und Kalilauge oder Zinkstaub und Eisessig oder Salzsäure.

Beim *p*-Oxydesoxybenzoin war anzunehmen, daß bei der Reduktion ähnliche Verhältnisse obwalten würden. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam erhielt ich aber weder den entsprechenden sekundären Alkohol noch ein Oxypinakon, sondern es entstand eine Substanz, die einen größeren Kohlen-

---

[1] Berl. Ber., *18*, 865.

[2] Berl. Ber., *16*, 503, 2176; *21*, 784, 1303, 3510; *25*, 2169.

[3] Liebig's Annalen, *155*, 62.

[4] Berl. Ber., *5*, 1102; *7*, 1651.

[5] Liebig's Annalen, *248*, 6.

stoffgehalt als das erwartete Oxytoluylenhydrat $C_6H_5—CH_2—$ $—CH(OH)—C_6H_4OH$ und auch einen anderen Wasserstoffgehalt aufwies und der die empirische Formel $C_{29}H_{27}O_3$ zuzuschreiben ist, während dem Oxytoluylenhydrat die Formel $C_{14}H_{14}O_2$ und dem Oxypinakon die Formel $C_{28}H_{26}O_4$ zukäme. Die Aufklärung der Konstitution dieser Verbindung ist mir bislang nicht gelungen.

Durch Zink und Salzsäure oder durch Zink und Kalilauge wird *p*-Oxydesoxybenzoin nicht reduziert, so daß die Darstellung der entsprechenden Oxypinakone nicht möglich war.

Außer dem Oxydations- und Reduktionsprodukte des *p*-Oxydesoxybenzoins habe ich zwei Halogensubstitutionsprodukte dargestellt, und zwar durch Einführung von Brom das Monobrom-*p*-Oxydesoxybenzoin und durch Einführung von Jod das Monojod-*p*-Oxydesoxybenzoin.

In beiden Fällen erfolgt der Eintritt des Halogens in der Seitenkette, so daß folgendes Formelbild die beiden Halogenderivate kennzeichnet:

$$\begin{array}{l} C_6H_5—\underset{\displaystyle \overset{|}{X}}{CH}—CO—C_6H_4—OH \end{array}$$

Der Eintritt des Halogens in der Seitenkette ist leicht nachzuweisen, indem beide Halogenderivate, in alkoholischer Lösung mit Silbernitratlösung versetzt, in der Kälte schon quantitative Abscheidung des Halogens als Halogensilber geben.

Eingangs erwähnte ich, daß bei der Kondensation von Säuren mit Phenolen sich unter gewissen Umständen nicht das Oxyketon bildet, sondern daß auch die Bildung von Phenylestern möglich ist.

Da der Phenylester der Phenylessigsäure in der Literatur nicht beschrieben ist, beschloß ich, seine Darstellung nach der Reaktionsgleichung zu versuchen:

$$C_6H_5—CH_2—COO\boxed{H+OH}—C_6H_5 =$$
$$= C_6H_5—CH_2—COOC_6H_5+H_2O.$$

Auch diese Synthese ist mir gelungen. Die Esterifikation von Phenolen mit Säuren ist bekanntlich nicht so leicht durchführbar, wie jene von Alkoholen und Säuren, weil ja die Phenole einen ausgeprägt sauren Charakter haben.

Die gewöhnlichen Methoden, wie Esterifikation mit alkoholischer Salzsäure, Salzsäuregas oder konzentrierter Schwefelsäure lassen hier im Stich und man hat meist das Phosphoroxychlorid zu derartigen Esterifikationen verwendet. In meinem Falle führte auch dieses Mittel nicht zum Ziele, indem Phosphoroxychlorid vollständige Verharzung herbeiführte.

Bakunin[1] hat vor nicht langer Zeit die Synthese des Phenylesters der Monochloressigsäure unter Zuhilfenahme von Phosphorpentoxyd durchgeführt. Da die Phenylessigsäure eine ganz ähnliche Zusammensetzung wie Monochloressigsäure in der Hinsicht zeigt, daß in beiden Substanzen ein Wasserstoffatom der Essigsäure durch eine negative Gruppe ersetzt ist, so schien mir die Esterifikation der Phenylessigsäure mit Phosphorpentoxyd aussichtsreich. Auf diesem Wege ist mir die Synthese denn auch gelungen unter Verwendung von Chloroform als Verdünnungsmittel.

Die Kondensation geht sehr glatt schon beim Siedepunkte des Chloroforms, 61·2°, vor sich und sind auch die Ausbeuten befriedigend zu nennen.

Diese in der Literatur noch wenig bekannte Reaktion dürfte für die Herstellung von Phenylestern allgemeine Gültigkeit haben.

Der Phenylessigsäurephenylester ist fest, besitzt aber den niedrigen Schmelzpunkt von 35°. Den Beweis für die Konstitution habe ich durch Spaltung mit Kalilauge nach der Reaktionsgleichung:

$$C_6H_5-CH_2-COOC_6H_5+H_2O = $$
$$= C_6H_5-CH_2-COOH+C_6H_5OH$$

erbracht.

Mit dem *p*-Oxydesoxybenzoin ist der Phenylessigsäurephenylester natürlich isomer.

---

[1] Gazzetta chimica, *30* (*2*). 358

## B. Experimenteller Teil.

### 1. Darstellung des *p*-Oxydesoxybenzoins aus Phenylessigsäure und Phenol.

20 *g* fein gepulverte Phenylessigsäure wurden mit 14 *g* Phenol in einem Kolben auf dem Sandbade zusammengeschmolzen und die farblose Flüssigkeit weiter zum schwachen Sieden am Rückflußkühler erhitzt. Nach und nach wurden nun in kleinen Portionen 60 *g* frisch umgeschmolzenes und gepulvertes Zinkchlorid in die Flüssigkeit eingetragen.

Man kann auch größere Mengen Zinkchlorid als jene, die dem dreifachen Gewichte der Phenylessigsäure gleichkommen, verwenden, erhält jedoch keine wesentlich besseren Ausbeuten.

Schon die ersten Partien des eingetragenen Zinkchlorids rufen eine braune Färbung der Flüssigkeit hervor, die beim weiteren Zusatz von Zinkchlorid immer intensiver wird. Die Reaktionstemperatur liegt bei 170° bis 200°.

Da nach jedesmaligem Eintragen von Zinkchlorid die Temperatur steigt, ist es vorteilhaft, nach dem Eintragen immer die Flamme unter dem Sandbade zu entfernen, da über 220° Verharzung eintritt.

Die Flüssigkeit wird immer dickflüssiger; in einer Stunde ist alles Zinkchlorid eingetragen. Man erhitzt noch eine weitere halbe Stunde zum schwachen Sieden und läßt dann erkalten.

Die Reaktionsflüssigkeit erstarrt zu einer braunroten, zähen Masse; sie wurde mit Benzol und ein wenig Wasser behandelt. Die dunkelrot gefärbte Benzollösung wird alsdann im Scheidetrichter so oft mit ein wenig mit Salzsäure angesäuertem Wasser geschüttelt, bis alles Zinkchlorid entfernt ist. Würde man auf einmal viel Wasser zur Benzollösung bringen, so würde das in Wasser unlösliche Reaktionsprodukt in gelatinöser, schwer filtrierbarer Form ausfallen.

Die vom Zinkchlorid befreite Auflösung der Reaktionsmasse in Benzol wird nun im Scheidetrichter mit kalt ge-

sättigter Natriumcarbonatlösung so oft ausgeschüttelt, als noch rotviolette Färbung der Sodalösung eintritt.

Da das *p*-Oxydesoxybenzoin eine phenolische Hydroxylgruppe trägt, war die Löslichkeit in alkalischen Flüssigkeiten vorauszusehen. Laugen selbst zu verwenden ist nicht angezeigt, da bei der Kondensation viel unangegriffenes Phenol verblieb, welches als Phenolat in Lösung gegangen wäre, so daß eine Trennung vom Reaktionsprodukt unmöglich gewesen wäre.

Die vereinigten alkalischen Flüssigkeiten werden alsdann mit Salzsäure ($D = 1 \cdot 19$) bis zur schwach sauren Reaktion versetzt, wobei ein hochrot gefärbter, kristallinischer Körper ausfällt, dessen Menge sich beim Erkalten der Flüssigkeit noch bedeutend vermehrt.

Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen, um mitausgefallene, unveränderte Phenylessigsäure zu entfernen. Der Rückstand wird aus viel siedendem Wasser mehrmals umkristallisiert, wobei das *p*-Oxydesoxybenzoin in gelbrötlichen, federartigen Kristallen beim Erkalten ausfällt.

Das *p*-Oxydesoxybenzoin ist in kaltem Wasser unlöslich, in heißem löst sich 1 Teil in zirka 150 Teilen Wasser. In Alkalien ist es leicht, in Säuren unlöslich. Leicht löslich ist das Produkt ferner in Eisessig, Alkohol, Äther und Benzol. Zum Umkristallisieren eignet sich am besten Wasser.

Der Schmelzpunkt liegt bei 142° (korr.).

Mit Eisenchloridlösung gibt das *p*-Oxydesoxybenzoin eine charakteristische Reaktion, indem 1 Teil *p*-Oxydesoxybenzoin in 10 Teilen Alkohol gelöst, mit wässeriger Eisenchloridlösung (1 : 10) versetzt, eine dunkelbraune Färbung gibt.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab nachfolgende Werte:

I. 0·1993 *g* Substanz gaben 0·5781 *g* Kohlensäure und 0·0981 *g* Wasser.

II. 0·2001 *g* Substanz gaben 0·5808 *g* Kohlensäure und 0·1003 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

| | Gefunden I. | Gefunden II. | Berechnet für $C_{14}H_{12}O_2$ |
|---|---|---|---|
| C............ | 79·11 | 79·16 | 79·24 |
| H............ | 5·47 | 5·57 | 5·66 |

## 2. Darstellung des *p*-Oxydesoxybenzoins aus Phenylessigsäurechlorid und Phenol.

20*g* Phenylessigsäurechlorid und 12·2*g* Phenol wurden in 60*g* Nitrobenzol in einem Kolben gelöst, die Lösung auf dem Wasserbade auf 80° erwärmt und nun nach und nach 37*g* feingepulvertes Aluminiumchlorid in kleinen Partien eingetragen.

Nach jedesmaligem Eintragen erfolgt Aufschäumen und Entweichen von Salzsäure. Die Reaktionstemperatur von 80° genügt zur Vollendung der Reaktion und ist eine höhere Temperatur nicht nötig.

In je gemäßigteren Grenzen man den Verlauf der Reaktion leitet, um so weniger harzige Produkte entstehen. Dies wird dadurch erreicht, daß man besonders anfangs nur sehr kleine Mengen Aluminiumchlorid (etwa 0·5*g*) einträgt und immer wartet, bis die Flüssigkeit nicht mehr schäumt. Später kann das Eintragen rascher erfolgen, da die Reaktion gegen Ende träge verläuft.

Im Verlaufe einer halben Stunde ist alles Aluminiumchlorid eingetragen; die Flüssigkeit hat eine dunkelrote Färbung angenommen. Man erwärmt am Schlusse eine Viertelstunde auf dem Wasserbade, bis die Salzsäureentwicklung nachgelassen hat, läßt dann auf 30° erkalten und gießt das sirupöse Reaktionsprodukt in 300$cm^3$ Wasser ein.

Unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure erwärmt man kurze Zeit über freier Flamme, um alles Aluminiumchlorid in Lösung zu bringen. Nun lässt man ganz erkalten, trennt die Nitrobenzolschichte von der wässerigen Schichte, nimmt erstere

sodann in Benzol auf und wäscht das restliche Aluminiumchlorid durch wiederholten Zusatz kleiner Mengen Wassers aus. Der Zusatz größerer Mengen Wassers auf einmal muß unterbleiben, weil sonst das in Wasser unlösliche Reaktionsprodukt gelatinös ausfällt.

Die rot gefärbte Benzollösung wird nun so lange mit wässeriger Natronlauge ($D = 1 \cdot 22$) ausgeschüttelt, als diese Lösung noch rotviolett gefärbt wird.

Bei dieser Synthese ist die Verwendung von Natriumcarbonatlösung nicht notwendig, da kein unangegriffenes Phenol vorhanden ist. Die Verwendung von Natronlauge erscheint deshalb angebracht, weil das Reaktionsprodukt in Natronlauge leichter als in Natriumcarbonat löslich ist.

Die vereinigten alkalischen Flüssigkeiten werden mit Salzsäure ($D = 1 \cdot 19$) bis zur schwach sauren Reaktion versetzt, wobei ein brauner, kristallinischer Niederschlag ausfällt.

Man filtriert nach dem Erkalten, wäscht mit Wasser und erhält so das Rohprodukt in Ausbeuten, die bis zu 90 $^0/_0$ der Theorie entsprechen.

Einmal aus Wasser umkristallisiert, nimmt der Niederschlag die hochrote Farbe an, ähnlich wie sie bei dem nach dem ersten Verfahren dargestellten Produkte zu sehen war.

Weiteres zweimaliges Umkristallisieren aus Wasser gibt reines *p*-Oxydesoxybenzoin von gleichem Aussehen und den gleichen Eigenschaften wie das nach dem ersten Verfahren erhaltene.

Die Ausbeute an reinem *p*-Oxydesoxybenzoin enspricht 60 bis 70$^0/_0$ der Theorie gegenüber 20$^0/_0$ beim ersten Verfahren.

Hauptbedingungen für das Gelingen der Reaktion sind, wie mich mehrfache Versuche gelehrt haben, die Verwendung von absolut trockenem Aluminiumchlorid und gemäßigter Verlauf des Darstellungsprozesses.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab nachfolgende Werte:

0·2004 *g* Substanz gaben 0·5829 *g* Kohlensäure und 0·1001 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{14}H_{12}O_2$ |
|---|---|---|
| C................ | 79·33 | 79·24 |
| H................ | 5·55 | 5·66 |

### 3. Molekulargewichtsbestimmung des *p*-Oxydesoxybenzoins.

Die Molekulargewichtsbestimmung des *p*-Oxydesoxybenzoins wurde nach der Methode der Siedepunktserhöhung in dem von Beckmann angegebenen Apparate durchgeführt. Als Lösungsmittel wurde Eisessig verwendet.

Ich erhielt als Molekulargewicht **205** gegenüber dem berechneten Werte **212**.

### 4. Darstellung des Acetylproduktes des *p*-Oxydesoxybenzoins.

Um den Beweis für das Vorhandensein einer freien phenolischen Hydroxylgruppe im *p*-Oxydesoxybenzoin $C_6H_5-CH_2-CO-C_6H_4OH$ zu erbringen, habe ich versucht, ein Acetylderivat herzustellen.

2*g* *p*-Oxydesoxybenzoin werden in der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid in der Wärme gelöst und zwei Stunden am Rückflußkühler zum schwachen Sieden über freier Flamme erhitzt.

Die Reaktionsflüssigkeit wird alsdann zur Entfernung des überschüssigen Essigsäureanhydrids auf dem Wasserbade mehrmals mit Methylalkohol abgedampft. Es bleibt ein hellgelbes Öl zurück, das in der Kälte rasch zu großen, sechsseitigen Tafeln erstarrte. Zur Entfernung von etwa vorhandenem *p*-Oxydesoxybenzoin wurden diese Kristalle mit 200 $cm^3$ verdünnter Natriumcarbonatlösung ausgekocht und heiß filtriert.

Das am Filter verbleibende Öl wurde in kaltem 95prozentigen Alkohol gelöst, filtriert und in 500 $cm^3$ kaltes Wasser eingetragen. Aus der entstandenen Emulsion scheidet sich beim kurzen Stehen das Acetylprodukt in kleinen, gelblichweißen Täfelchen ab. Die Kristalle wurden abgesaugt, durch

Waschen mit kaltem Wasser vom Alkohol befreit. Nach zweimaligem Umkristallisieren blieb der Schmelzpunkt konstant bei 82° (korr.).

Das Acetylprodukt des *p*-Oxydesoxybenzoins ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in Alhohol, leichter in Äther.

Es gibt keine Farbenreaktionen.

Die Ausbeute betrug 90% der Theorie.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab nachfolgende Werte:

I. 0·2317 *g* Substanz gaben 0·6413 *g* Kohlensäure und 0·1170 *g* Wasser.

II. 0·2060 *g* Substanz gaben nach der Verseifung mit verdünnter Schwefelsäure Essigsäure [1], welche 8·2 $cm^3$ Kalilauge vom Titer 0·005609 *g* KHO zur Neutralisation brauchte.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für |
|---|---|---|---|
| | I | II | $C_6H_5—CH_2—CO—C_6H_4O—C_2H_3O$ |
| C ....... | 75·49 | — | 75·55 |
| H ....... | 5·61 | — | 5·56 |
| $C_2H_3O$ ... | — | 17·11 | 16·93 |

## 5. Darstellung des Oxims des *p*-Oxydesoxybenzoins.

Das *p*-Oxydesoxybenzoin kann, wenn ihm die angesprochene Konstitution $C_6H_5—CH_2—CO—C_6H_4OH$ zukommt, ein Oxim geben, da ein doppelt gebundenes Sauerstoffatom vorhanden ist.

Die Oximierung wurde analog der von V. Meyer und Oelkers [2] zur Darstellung des Desoxybenzoinoxims verwendeten Methode ausgeführt.

2 *g* *p*-Oxydesoxybenzoin wurden in 50 *g* 95prozentigem Alkohol gelöst und mit einer Auflösung von 0·65 *g* salzsaurem

---

[1] Monatshefte für Chemie, *18*, 659.

[2] Berl. Ber., *21*, 1295.

Hydroxylamin und der äquivalenten Menge von Natriumcarbonat (0·5*g*) in 10*cm*³ Wasser versetzt und am Rückflußkühler auf dem Wasserbade mehrere Stunden erhitzt.

Die Oximierung geht sehr langsam vor sich und es ist zweckmäßig, nach 2 bis 3 Stunden eine kleine Menge Hydroxylaminchlorhydrat und die äquivalente Menge Natriumcarbonat, in ein wenig Wasser gelöst, zur Flüssigkeit hinzuzusetzen.

Wiederholt man nach einigen Stunden diese Operation neuerdings und erhitzt weitere 3 Stunden, so findet fast quantitative Umsetzung zu Oxim statt.

Dampft man alsdann die Reaktionsflüssigkeit auf dem Wasserbade ab, so hinterbleibt ein gelbes Öl, das nur schwer bei Zimmertemperatur, leicht aber bei 8° bis 9° zu einer kristallinischen Masse erstarrt.

Dieses Reaktionsprodukt wird mit Wasser gewaschen, um das enstandene Kochsalz zu entfernen, sodann in möglichst wenig kaltem 95prozentigem Alkohol gelöst und in 100*cm*³ Wasser eingetragen. Aus der entstandenen Emulsion scheidet sich nach einiger Zeit das *p*-Oxydesoxybenzoinoxim in glänzenden, gelblichweißen Kristallen ab, die abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen werden.

Auf diese Weise zweimal umkristallisiert, bleibt der Schmelzpunkt des Oxims konstant bei 85° (korr.).

Das *p*-Oxydesoxybenzoinoxim ist im Wasser sehr schwer, leichter in Alkohol löslich. Löslich ist es auch in Eisessig und Äther.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab nachfolgende Werte:

I. 0·2043 *g* Substanz gaben 11·5 *cm*³ Stickstoff bei 748 *mm* Druck und 16° C.

II. 0·2018 *g* Substanz gaben 11·3 *cm*³ Stickstoff bei 741 *mm* Druck und 15° C.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_{14}H_{13}NO_2$ |
|---|---|---|---|
| | I | II | |
| N....... | 6·45 | 6·38 | 6·18 |

### 6. Spaltung des *p*-Oxydesoxybenzoins.

Knoevenagel[1] und Arndts haben die Spaltung des Desoxybenzoins mit konzentrierter, wässeriger Kalilauge vorgenommen.

Ich versuchte die Spaltung des *p*-Oxydesoxybenzoins mit dem gleichen Agens und konnte auch ein positives Resultat erzielen.

5 *g* *p*-Oxydesoxybenzoin wurden in 15 *g* 70prozentiger wässeriger Kalilauge gelöst und 1 Stunde am Rückflußkühler erhitzt. Schon nach kurzer Zeit begann die Ausscheidung von Öltröpfchen, ein Zeichen, daß Spaltung eingetreten war.

Die erkaltete Flüssigkeit wurde im Scheidetrichter mit Äther behandelt. Die ätherische, mit Wasser mehrmals gewaschene Auflösung wurde über Calciumchlorid getrocknet und sodann der fraktionierten Destillation unterworfen.

Nach dem Verdampfen des Äthers auf dem Wasserbade blieb eine farblose, benzolartig riechende Flüssigkeit zurück, die bei der Destillation bei 110° überging. Siedepunkt und sonstige Eigenschaften stimmen mit Toluol überein.

Die wässerige alkalische Lösung, die früher vom Äther abgelassen wurde, wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert, um die Oxybenzoesäure aus dem Kalisalz in Freiheit zu setzen.

Dann wurde neuerdings ausgeäthert, mit Wasser gewaschen und der Äther verdunstet. Die zurückbleibende kristallinische Masse wurde aus siedendem Wasser einmal umkristallisiert, wobei kleine, weiße Prismen erhalten wurden. Bei 100° getrocknet, verloren die Kristalle Wasser und schmolzen dann bei 210° (korr.).

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab nachfolgende Werte:

I. 0·2001 *g* Substanz gaben 0·3943 *g* Kohlensäure und 0·0915 *g* Wasser.

II. 0·2102 *g* Substanz gaben 0·4145 *g* Kohlensäure und 0·0963 *g* Wasser.

---

[1] Berl. Ber., *35*, 1982.

In 100 Teilen:

| | Gefunden I | Gefunden II | Berechnet für $C_6H_4(OH).COOH.H_2O$ |
|---|---|---|---|
| C | 53·74 | 53·78 | 53·84 |
| H | 5·08 | 5·09 | 5·13 |

Die vorliegende Substanz war also *p*-Oxybenzoesäure und es erscheint somit die Konstitution des *p*-Oxydesoxybenzoins auch aus seinen Spaltungsprodukten sichergestellt.

### 7. Darstellung des *p*-Oxybenzils durch Oxydation des *p*-Oxydesoxybenzoins.

Wie ich im theoretischen Teile auseinandersetzte, konnte bei der Oxydation des *p*-Oxydesoxybenzoins zweierlei geschehen. Entweder es trat Spaltung in Benzoesäure und *p*-Oxybenzoesäure ein, oder zwei Wasserstoffatome in der Methylengruppe wurden oxydiert und es mußte *p*-Oxybenzil entstehen.

Da die Bildung des letztgenannten Körpers der interessantere Vorgang ist, so war ich von vornherein bestrebt, die Oxydationsbedingungen so zu gestalten, daß eine möglichst milde Einwirkung stattfände.

Deshalb nahm ich die Oxydation mit Chromsäure und Eisessig in sehr verdünnten Lösungen vor.

1*g* *p*-Oxydesoxybenzoin wird in 50*g* Eisessig gelöst und am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. In die siedende Flüssigkeit läßt man mittels eines langsam tropfenden Kapillarhebers, den man in das Kühlrohr von oben einführt, eine Auflösung von 0·626*g* Chromtrioxyd in 30*g* Eisessig einfließen. Diese Operation soll für 1*g* Substanz 3 Stunden beanspruchen. Jeder einfallende Tropfen erzeugt sogleich eine smaragdgrüne Färbung der Flüssigkeit.

Ist die Oxydation beendigt, so läßt man erkalten, trägt dann die tiefgrün gefärbte Flüssigkeit in 400$cm^3$ Wasser ein und setzt Ammoniak zur teilweisen Abstumpfung der Essigsäure zu; dabei soll die Flüssigkeit sauer bleiben.

Das Oxydationsprodukt fällt sogleich in großen, gelben Flocken aus, die einen mandelartigen Geruch besitzen. Dies

ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß ein Teil des *p*-Oxydesoxybenzoins zu Benzaldehyd oxydiert wurde.

Der schwer zu filtrierende Niederschlag wird abgesaugt und mit Salzsäure (1 : 10) solange gewaschen, bis alles Chrom entfernt ist, worauf man die Salzsäure durch Wasser verdrängt. Der Rückstand wird in kaltem 95prozentigem Alkohol gelöst, filtriert und mit Wasser ausgefällt. Diese Operation wiederholt man 2 bis 3mal.

Man kann das Fällen und Wiederauflösen auch aus Eisessig vornehmen und hat dann nach gutem Auswaschen mit Wasser amorphes, aber analysenreines *p*-Oxybenzil.

Das *p*-Oxybenzil ist nur äußerst schwierig kristallisiert zu erhalten, da es einerseits in Wasser ganz unlöslich ist, andererseits in organischen Lösungsmitteln sich sehr leicht auflöst; aus letzteren Lösungsmitteln fällt es pulverig aus, beim Verdünnen mit Wasser flockig oder schleimig.

Auch zeigt sich der Übelstand, daß das *p*-Oxybenzil beim Erwärmen in seinen Lösungsmitteln schmilzt.

Beim wochenlangen Stehen einer kalt gesättigten, mit etwas Wasser versetzten alkoholischen Lösung fällt ein Teil in schönen, orangefarbigen, kleinen Nadeln aus. Hierbei geht aber viel Material verloren.

Die amorphe und die kristallisierte Substanz schmilzt bei 175° (korr.).

Die Ausbeute beträgt 80% der Theorie.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab nachfolgende Werte:

I. 0·2501 *g* Substanz gaben 0·6808 *g* Kohlensäure und 0·1028 *g* Wasser;

II. 0·2008 *g* Substanz gaben 0·5464 *g* Kohlensäure und 0·0819 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_{14}H_{10}O_3$ |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | |
| C | 74·24 | 74·21 | 74·32 |
| H | 4·57 | 4·53 | 4·47 |

Den Nachweis der beiden Ketogruppen im *p*-Oxybenzil habe ich zunächst qualitativ mit Hilfe der von E. Bamberger[1] angegebenen Farbenreaktion für α-Diketone erbracht.

1 Teil *p*-Oxybenzil wird in 5 Teilen 95prozentigem Alkohol in der Kälte gelöst, wobei die Farbe der Flüssigkeit hellgelb ist. Trägt man nun ein erbsengroßes Stückchen Ätzkali in die Flüssigkeit ein, so entsteht sofort eine tief dunkelrote Färbung, die beim Erhitzen verschwindet.

Die beiden Ketogruppen habe ich ferner durch Darstellung eines Dioxims nachgewiesen.

### 8. Darstellung des *p*-Oxybenzildioximchlorhydrates.

Die Dioximierung des *p*-Oxybenzils habe ich ähnlich ausgeführt, wie es die von V. Meyer und Auwers[2] für die Darstellung des Dioxims des Benzils verwendete Methode vorschreibt.

2 *g* *p*-Oxybenzil werden in 50 *g* 95prozentigem Alkohol gelöst, mit der berechneten Menge von (1·22 *g*) Hydroxylaminchlorhydrat versetzt, wobei man das salzsaure Hydroxylamin in gepulverter Form einträgt; nun fügt man einige Tropfen konzentrierte Salzsäure hinzu und erhitzt mehrere Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade zum Sieden.

Die Oximierung geht hier am besten in saurer Lösung vor sich.

Da die Bildung des Dioxims, ähnlich wie beim *p*-Oxydesoxybenzoinoxim, nur langsam vor sich geht, so ist es vorteilhaft, in Zwischenräumen von 2 bis 3 Stunden neuerdings kleine Mengen von gepulvertem Hydroxylaminchlorhydrat und einige Tropfen Salzsäure zur Flüssigkeit hinzuzusetzen.

Nach 8 bis 10 Stunden bringt man die Flüssigkeit in eine Abdampfschale und dampft auf dem Wasserbade zur Trockene ein.

Hierbei scheiden sich zwei Bestandteile ab; unverändertes, braunes *p*-Oxybenzil und weiße, prismatische Nädelchen.

---

[1] Berl. Ber. *18*, 865. Vergl. Liebig's Annalen *17*, 91.

[2] Berl. Ber. *21*, 792.

Der erkaltete Trockenrückstand wird mit Eisessig digeriert, wodurch das *p*-Oxybenzil in Lösung gebracht wird, während die Nädelchen unverändert zurückbleiben; man filtriert und wäscht so lange mit Eisessig, bis die Nädelchen rein weiß erscheinen. Das so erhaltene Rohprodukt wird in absoluten Alkohol in der Wärme gelöst und filtriert. Beim langsamen Erkalten der Flüssigkeit scheiden sich 2 bis 3 *cm* lange, weiße prismatische Nadeln ab, die mit kaltem, absoluten Alkohol gewaschen werden und die, getrocknet bei 155° (korr.), unter Zersetzung schmelzen.

Das *p*-Oxybenzildioximchlorhydrat ist in kaltem, absoluten Alkohol schwer, in warmem leicht löslich. Sehr leicht löslich ist es in Wasser und verdünntem Alkohol. Ganz unlöslich ist es in Eisessig.

Die Ausbeute betrug 80 bis 90% der Theorie.

I. 0·1987 *g* Substanz gaben 14·8 $cm^3$ Stickstoff bei 13°C und 748·3 *mm* Druck.
II. 0·2137 *g* Substanz gaben 16·3 $cm^3$ Stickstoff bei 15°C. und 743·5 *mm* Druck.
III. 0·2037 *g* Substanz gaben bei der Halogenbestimmung mit Ätzkalk 0·1787 *g* Chlorsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | | Berechnet für $C_{14}H_{12}O_3N_2 2HCl$ |
|---|---|---|---|---|
| | I | II | III | |
| N | 8·66 | 8·73 | — | 8·51 |
| Cl | — | — | 21·69 | 21·54 |

## 9. Darstellung des Reduktionsproduktes des *p*-Oxydesoxybenzoins.

Unter der Annahme, daß die Reduktion unter Bildung von Oxytoluylenhydrat verlaufen würde, löste ich 3 *g* *p*-Oxydesoxybenzoin in 60 *g* 95prozentigem Alkohol, erhitzte auf dem Wasserbade am Rückflußkühler zum Sieden, wobei Kohlendioxyd eingeleitet wurde und trug 26 *g* fünfprozentiges Natriumamalgam, entsprechend der doppelten theoretischen

Menge Natriums ($1\cdot32\,g$), in kleinen Portionen in die Flüssigkeit ein.

Das Einleiten des Kohlendioxyds bezweckte, die Flüssigkeit dauernd neutral zu halten.

Schon nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung von Natriumcarbonat. In 3 Stunden war alles Amalgam eingetragen; es wurde erkalten gelassen und filtriert. Das Natriumcarbonat am Filter wurde mit Alkohol ausgewaschen.

Das schwach alkalische, rotviolette Filtrat wurde sodann mit Salzsäure ($D = 1\cdot08$) schwach angesäuert und mit $100\,cm^3$ Wasser versetzt. Nach dem Ansäuern war die Flüssigkeit gelb gefärbt.

Aus der entstandenen Emulsion fiel beim teilweisen Verdampfen des Alkohols auf dem Wasserbade das Reduktionsprodukt zum Teil ölig, zum Teil in gelben, glänzenden Blättchen aus. Die ölige, von Kristallen durchsetzte Masse; wurde nun filtriert, die Kristalle mit angesäuertem Wasser gewaschen, in möglichst wenig kaltem 95prozentigen Alkohol gelöst und die Lösung in viel Wasser ($500\,cm^3$) eingetragen. Das Reduktionsprodukt fällt hierbei in großen, gelben Flocken aus.

Das so gereinigte Produkt wurde nach dem Filtrieren und Waschen mit Wasser neuerdings in 95prozentigem Alkohol gelöst, mit etwas Wasser verdünnt und nun auf dem Wasserbade auf 75° erwärmt.

Das Reduktionsprodukt fällt nach längerer Zeit in kleinen Kristallblättchen aus, doch darf man die angegebene Temperatur nicht überschreiten, weil sonst ein Teil wieder ölig fällt; man filtriert und wäscht mit Wasser. Das so erhaltene Produkt ändert bei weiteren Umkristallisationen auf die nämliche Weise den Schmelzpunkt nicht mehr; es schmilzt bei 165° (korr.).

Das Reduktionsprodukt ist in Wasser fast unlöslich, in kaltem Alkohol schwer, leicht in warmem Alkohol, Eisessig und Äther löslich.

Aus $3\,g$ *p*-Oxydesoxybenzoin wurden $2\cdot2\,g$ Reduktionsprodukt erhalten.

Die nachfolgend angegebenen Werte der Analysen zeigen, daß das Reduktionsprodukt weder mit dem erwarteten Oxy-

toluylenhydrat noch mit einem theoretisch möglichen Pinakon in den Zahlen Übereinstimmung zeigt.

Wie schon im theoretischen Teile erwähnt wurde, habe ich das *p*-Oxydesoxybenzoin mit Zink und Salzsäure und mit Zink und Kalilauge zu reduzieren versucht, habe aber unverändertes Ausgangsmaterial erhalten.

Für die Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

I. 0·2019 *g* Substanz gaben 0·6107 *g* Kohlensäure und 0·1137 *g* Wasser.

II. 0·2122 *g* Substanz gaben 0·6415 *g* Kohlensäure und 0·1186 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

| | Gefunden I. | Gefunden II. | Berechnet für $C_{14}H_{14}O_2$ |
|---|---|---|---|
| C | 82·48 | 82·45 | 78·45 |
| H | 6·26 | 6·21 | 6·60 |

Das Reduktionsprodukt hat also einen bedeutend größeren Kohlenstoffgehalt und kommt ihm die einfachste Formel $C_{29}H_{27}O_3$ zu.

**10. Darstellung des Monobrom-*p*-oxydesoxybenzoins.**

1 *g* *p*-Oxydesoxybenzoin wird in 50 *g* Eisessig gelöst und in die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur aus einer Bürette 0·24 $cm^3$ Brom, entsprechend 0·755 *g* einfließen gelassen.

Die rotbraun gefärbte Flüssigkeit wird nun auf dem Wasserbade bis auf 80° erwärmt. Bei dieser Temperatur tritt Entfärbung unter Entweichen des Bromwasserstoffes auf.

Ist der Bromwasserstoff verjagt, so gießt man die erkaltete Lösung in das zehnfache Volumen Wasser. Alsbald fällt das Bromprodukt als rötliches Öl aus.

Man filtriert, wäscht mit kaltem Wasser, löst das Öl in überschüssigem 95prozentigen Alkohol, filtriert und läßt dann in viel Wasser einfließen.

Nach ein- bis zweitägigem Stehen fällt das Monobrom-*p*-oxydesoxybenzoin in kristallinischer Form aus.

Beim Verdunsten einer alkoholischen Lösung scheidet sich das Monobrom-*p*-oxydesoxybenzoin ölig ab. Es ist in

Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Das ölig abgeschiedene Produkt erstarrt auch beim tagelangen Stehen nicht.

Das Monobrom-*p*-oxydesoxybenzoin schmilzt bei 108° (korr.); die Ausbeute ist fast quantitativ.

Die Halogenbestimmung, welche durch Glühen der Substanz mit Ätzkalk und Behandlung des Halogencalciums nach der Methode Vortmann ausgeführt wurde, ergab für die über Schwefelsäure getrocknete Substanz nachfolgende Werte:

I. 0·3072 *g* Substanz gaben 0·1993 *g* Bromsilber.
II. 0·3123 *g* Substanz gaben 0·2020 *g* Bromsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden I | Gefunden II | Berechnet für $C_{14}H_{11}BrO_2$ |
|---|---|---|---|
| Br | 27·61 | 27·53 | 27·47 |

Um den Beweis zu führen, daß der Eintritt des Broms in die Methylengruppe erfolgt ist, wurden 0·3001 *g* Monobrom-*p*-oxydesoxybenzoin in wenig kaltem 95prozentigen Alkohol gelöst und mit überschüssiger, wässeriger Silbernitratlösung versetzt.

Das gefällte Silberbromid wurde mit verdünntem Alkohol gewaschen und in üblicher Weise gewichtsanalytisch bestimmt.

0·3001 *g* der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 0·1967 *g* Bromsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{14}H_{11}BrO_2$ |
|---|---|---|
| Br | 27·89 | 27·47 |

### 11. Darstellung des Monojod-*p*-oxydesoxybenzoins.

Für die Darstellung des Monojod-*p*-oxydesoxydbenzoins habe ich die von Classen[1] neuerdings empfohlene Methode der Jodierung in Boraxlösung mit bestem Erfolge verwendet.

[1] D. R. P. 86069, Berl. Ber. *28*, 1605.

2 *g p*-Oxydesoxybenzoin und 9 *g* Borax — entsprechend der fünffachen theoretischen Menge — werden in 300 $cm^3$ siedendem Wasser gelöst und in die Auflösung eine Lösung von 2·4 *g* Jod in 2·7 *g* Jodkalium und 15 $cm^3$ Wasser einfließen gelassen.

Die Jodjodkaliumlösung wird sofort entfärbt und es resultiert eine gelbgrün gefärbte Flüssigkeit, aus der sich nach kurzer Zeit das Monojod-*p*-oxydesoxybenzoin in Form eines bräunlichen, schweren, pulverigen Niederschlages abscheidet.

Der filtrierte, mit verdünnter Jodkaliumlösung und Wasser gewaschene Niederschlag wird in möglichst wenig warmem 95 prozentigen Alkohol gelöst und in 500 $cm^3$ Wasser eingetragen.

Das Monojod-*p*-oxydesoxybenzoin scheidet sich sogleich in rötlichweißen, großen Flocken ab.

Man filtriert, wäscht mit Wasser und fällt nochmals den Niederschlag nach dem Lösen in Alkohol mit Wasser aus.

Das so gereinigte Monojod-*p*-oxydesoxybenzoin wird nun in möglichst wenig warmem 95 prozentigen Alkohol gelöst, filtriert und möglichst langsam erkalten gelassen.

Dabei fällt das Monojod-*p*-oxydesoxybenzoin in rosa gefärbten, glänzenden Nadeln aus, die sich meist zu größeren Kristallaggregaten vereinigen.

Diese Nadeln schmelzen bei 195° (korr.).

Das Monojod-*p*-oxydesoxybenzoin ist in warmem Alkohol, in Eisessig und Äther leicht löslich, sehr schwer in siedendem Wasser, gar nicht in kaltem. Die Ausbeute betrug 90% der Theorie.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab nachfolgende Werte:

I. 0·3042 *g* Substanz gaben 0·2116 *g* Jodsilber.
II. 0·2987 *g* Substanz gaben 0·2080 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_{14}H_{11}JO_2$ |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | |
| J .......... | 37·58 | 37·62 | 37·54 |

Auch hier war das Jod in die Methylengruppe eingetreten, da die alkoholische Lösung mit Silbernitrat eine quantitative Abscheidung von Jodsilber ergab.

0·3055 *g* der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0·2131 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{14}H_{11}JO_2$ |
|---|---|---|
| J | 37·69 | 37·54 |

**12. Darstellung des Phenylessigsäurephenylesters.**

Wie schon im theoretischen Teil erwähnt wurde, habe ich den mit dem *p*-Oxydesoxybenzoin isomeren Phenylester der Phenylessigsäure durch Kondensation der Komponenten mit Phosphorpentoxyd dargestellt.

30 *g* Phenylessigsäure und 20·5 *g* Phenol werden in 200 *g* Chloroform gelöst und bis zum Siedepunkte des Chloroforms auf dem Wasserbade erwärmt.

Sodann trägt man die fünffache theoretische Menge von Phosphorpentoxyd (117 *g*) in sehr kleinen Portionen ein.

Die erzeugte Reaktionswärme genügt zur Vollendung des Prozesses und ist weiteres Erwärmen nicht nötig. Das einfallende Phosphorpentoxyd bewirkt unter Zischen die Kondensation, und es scheidet sich eine hochrot gefärbte feste Verbindung aus.

Man kommt mit der theoretischen Menge von Phosphorpentoxyd deshalb nicht aus, weil die entstehende Verbindung mechanisch unangegriffenes Phosphorpentoxyd einschließt. Aus diesem Grunde empfiehlt sich auch häufiges Umschütteln.

Ist alles Phosphorpentoxyd eingetragen, so wird das feste Reaktionsprodukt im selben Kolben noch durch Zugabe von Wasser zerlegt, nachdem man die Hauptmenge des Chloroforms abgegossen hat.

Der Phenylessigsäurephenylester scheidet sich als gelbes, schweres Öl ab, das nun in dem früher abgegossenen Chloroform gelöst wird und in einem Scheidetrichter wiederholt mit

verdünnter Kalilauge ($D = 1 \cdot 07$) gewaschen wird, um die gebildete Phosphorsäure, eventuell auch unangegriffene Ausgangsmaterialien zu entfernen.

Durch Waschen mit Wasser verdrängt man die Kalilauge, trocknet dann die Chloroformlösung über Calciumchlorid und unterwirft sie der fraktionierten Destillation bei gewöhnlichem Druck.

Zunächst geht, auf dem Wasserbad erwärmt, das Chloroform über, dann erhitzt man mit freier Flamme, wobei die Flüssigkeit erst bei 260° ins Sieden gerät.

Zwischen 260° bis 320° geht ein hellgelbes, schweres Öl über. Bei 325° tritt Bräunung und bald darauf Verkohlung ein.

Das überdestillierte Öl erstarrt nach kurzer Zeit zu gelb gefärbten Nadeln, die abgesaugt, von der Mutterlauge befreit, in Äther gelöst und mit verdünnter Kalilauge gewaschen werden.

Man verdrängt die Kalilauge durch Wasser, läßt die ätherische Schicht ab und überläßt sie der freiwilligen Verdunstung.

Alsbald scheiden sich drusenförmige, rein weiße Kristallgruppen des Phenylessigsäurephenylesters ab, die über Schwefelsäure getrocknet, bei 35° (korr.) schmelzen.

Der Phenylester der Phenylessigsäure ist in Wasser, Alkalien und verdünnten Säuren unlöslich, schwer löslich in kaltem Äther, leicht in Alkohol, Eisessig und Petroläther.

Die Ausbeute betrug 85% der Theorie.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab nachfolgende Werte:

I. 0·2004 *g* Substanz gaben 0·5826 *g* Kohlensäure und 0·0981 *g* Wasser;

II. 0·2005 *g* Substanz gaben 0·5827 *g* Kohlensäure und 0·0994 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_{14}H_{12}O_2$ |
|---|---|---|---|
| | I | II | |
| C ....... | 79·30 | 79·26 | 79·24 |
| H ....... | 5·44 | 5·52 | 5·66 |

## 13. Spaltung des Phenylessigsäurephenylesters.

1 *g* Phenylessigsäurephenylester wird mit 10 $cm^3$ wässeriger Kalilauge ($D = 1 \cdot 2$) am Rückflußkühler so lange zum Sieden erhitzt, bis kein Öltröpfchen des Esters mehr sichtbar ist. Dies ist ungefähr in einer halben Stunde der Fall.

Man verdünnt nun etwas mit Wasser, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und versetzt sodann bis zur alkalischen Reaktion mit Natriumcarbonatlösung ($D = 1 \cdot 1$), wodurch das Natriumsalz der Phenylessigsäure entsteht, während Phenol nun in Freiheit bleibt.

Äthert man aus, so geht nur das Phenol in Lösung.

Die ätherische Schicht wird nach dem Waschen mit Wasser verdunstet. Phenol bleibt zurück und kann leicht als Tribromphenol mit Bromwasser nachgewiesen werden.

Die vorher vom Äther abgelassene Natriumcarbonatlösung wird nun wieder angesäuert, und die Phenylessigsäure in Freiheit gesetzt.

Man engt die Lösung auf dem Wasserbade ein; beim Erkalten fällt die Phenylessigsäure aus; sie wird einmal aus Wasser umkristallisiert und gibt dann den richtigen Schmelzpunkt von 76·5° (korr.).

Weitere Mitteilungen aus diesem Gebiete bleiben vorbehalten.

Zum Schlusse sei mir noch gestattet, meinem verehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. W. Suida für seine Anregung und Ratschläge meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

# Über die Kondensation von Isopropylacetaldehyd mit Acetaldehyd

von

**Bruno Ehrenfreund.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Juni 1905.)

Vor einigen Jahren hat Wogrinz[1] die Kondensation von Isovaleraldehyd (durch Oxydation von Amylalkohol bereitet) mit Acetaldehyd einer eingehenden Untersuchung unterzogen und dabei ein sub 25 *mm* bei 98° bis 110° siedendes Aldol erhalten, dessen Oxim sub 25 *mm* bei 144° siedet. Als Oxydationsprodukte des Aldols erhielt er Isovaleriansäure und die dem Aldol entsprechende Oxysäure von der Formel $C_7H_{14}O_3$. Der entsprechende ungesättigte Aldehyd siedet bei 148° bis 150° (Atmosphärendruck) und gibt bei der Oxydation Isovaleriansäure, Essigsäure und Oxalsäure. Ein Glykol durch Reduktion des Aldols darzustellen, gelang ihm nicht. Da der aus Amylalkohol bereitete Isovaleraldehyd notwendigerweise ein Gemenge von mindestens zwei Aldehyden (Isopropyl- und Methyläthylacetaldehyd) darstellt, so bot es Interesse, mit einem reinen einheitlichen Produkt Wogrinz' Arbeit zu wiederholen. Aus diesem Grunde forderte mich Hofrat Lieben auf, reinen Isopropylacetaldehyd synthetisch darzustellen und seine Kondensation mit Acetaldehyd zu untersuchen, um die erhaltenen Resultate mit denen Wogrinz' zu vergleichen. Es mag schon hier bemerkt werden, daß trotz des verschiedenen Ausgangspunktes der Arbeit meine Resultate in bemerkens-

[1] Monatshefte für Chemie, 1901, p. 1 und 1903, p. 245.

werter Weise mit den von Wogrinz erhaltenen übereinstimmen.

## Darstellung des Isopropylacetaldehydes.

Um zu dem reinen Isopropylacetaldehyd zu gelangen, versuchte ich zwei Synthesen:

*a)* Ich unterzog das Ca-Salz der Isopropylessigsäure, die ich mir mittels der Malonsäureestersynthese aus Isopropylmalonsäureester darstellte, mit dem Ca-Salz der Ameisensäure der trockenen Destillation, um so zum Aldehyd zu kommen. Die Ausbeute war aber so gering (10% von der angewandten Isopropylessigsäure), daß ich dieses Verfahren aufgab.

*b)* Nach Grignard und Tissier[1] addieren Halogenalkyle Magnesium und das so gebildete Magnesiumhalogenalkyl verbindet sich mit Formaldehyd nach Abspaltung des Magnesiumoxyhaloides durch Wasser zu einem primären Alkohol. Dieses Verfahren benützte ich, indem ich von dem Isobutylbromid (bezogen von Kahlbaum in Berlin) ausging.

Meine auf Darstellung des Isopropylacetaldehydes gerichteten Versuche, die ich in Gemeinschaft mit Rainer und Lichtenstern unternahm,[2] ergaben sehr günstige Ausbeuten (50% an Alkohol von der angewandten Menge Isobutylbromid und weiters 50% an Aldehyd von Alkohol). Den Acetaldehyd bezog ich von Kahlbaum.

## Aldol.

Isopropylacetaldehyd und Acetaldehyd wurden im molekularen Verhältnis gemengt und unter Zusatz einer gesättigten Lösung von $K_2CO_3$ (1 : 1) am Schüttelapparat mehrere Tage lang geschüttelt. Das Reaktionsprodukt, das dickflüssig und gelb gefärbt war, nahm ich in Äther auf,

---

1 Comptes rendus de l'Akademie de sciences 134/107—108; p. 420—422 Annales de Chemie et de Physic. 1901. p. 425—460.

2 Rainer, Monatshefte für Chemie, 25. p. 1036 (1904).



trocknete mit $K_2CO_3$, destillierte den Äther ab und unterzog den Rückstand mehreren Vakuumdestillationen, bis ich einen einheitlichen Siedepunkt bei 85° sub 15 *mm* erhielt. Bei diesen Destillationen trat starke Zersetzung ein, indem sich das Aldol teilweise in seine komponierenden Aldehyde spaltete, die unter diesem Drucke sehr flüchtig sind. Die Verharzung dagegen am Ende der Destillation war sehr gering. Die Ausbeute an Aldol bezüglich des angewandten Isopropylacetaldehydes war zirka 25% und ist diese schlechte Ausbeute auf die Zersetzung zurückzuführen.

Die Verbrennungsanalysen dieser Substanz ergaben folgende Zahlen:

I. 0·0810 *g* gaben 0·1915 *g* $CO_2$, 0·0791 *g* $H_2O$.
II. 0·1254 *g* gaben 0·2962 *g* $CO_2$, 0·1222 *g* $H_2O$.

In 100 Teilen:

| | Gefunden I | Gefunden II | Berechnet für ($C_7H_{14}O_2$) |
|---|---|---|---|
| H | 10·85 | 10·82 | 10·77 |
| C | 64·51 | 64·42 | 64·62 |

Die kryoskopischen Bestimmungen ergaben folgende Werte:

Lösungsmittel Benzol ($K = 50$)

$S = 0·1284\,g$ $D = 0·175°$ $M = 243·3$

$S = 0·3425\,g$ $D = 0·455°$ $M = 248·8$

Theorie f. d. bimolek. Mod.: $M = 260$.

Seinem sonstigen Verhalten nach deckt sich dieser Stoff vollständig mit dem von Wogrinz gefundenen Aldol (Wogrinz gibt den Siedepunkt sub 25 *mm* bei 98° bis 110° an, was wohl mit der minder reinen Beschaffenheit des von ihm verwendeten Isovaleraldehyds zusammenhängt), so gibt er ebenfalls schon in der Kälte einen Silberspiegel, mit Natriumdisulfit keine Verbindung. Frisch destilliert ist er dünnflüssig, geht aber alsbald unter Erwärmen in die zähflüssige Modifikation über und ist in den gewöhnlichen organischen Solvenzien löslich.

### Oxim $C_7H_{14}ONOH$.

Dasselbe stimmt mit dem von Wogrinz gefundenen vollständig überein, siedet bei 144° sub 25 *mm* und läßt sich unter gewöhnlichem Druck nicht destillieren.

### Oxydation des Aldols.

Bei der Oxydation des Aldols mit $KMnO_4$ erhielt ich so wie Wogrinz bei der Wasserdampfdestillation als flüchtige Säure Isovaleriansäure. Der Destillationsrückstand wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung getrocknet, der Äther abdestilliert. Den Rückstand ließ ich im Vakuum verdunsten, aber selbst nach mehrwöchentlichem Stehen trat keine Kristallisation ein. Ich verwandelte daher die freie Säure in ihr Ca-Salz und analysierte dasselbe; die Analyse ergab als Formel für die Säure: $C_7H_{14}O_3$.

### Reduktion des Aldols.

Die Versuche, die ich in dieser Richtung anstellte — ich nahm die Reduktion in wässerig-alkoholischer Lösung mit Anwendung von Aluminiumamalgam vor —, führten ebenfalls wie bei Wogrinz zu einem negativen Resultate.

### Der ungesättigte Aldehyd $C_7H_{12}O$.

Da die Ausbeute an ungesättigtem Aldehyd durch bloßes Erhitzen des Aldols sehr gering war, so stellte ich mir den ungesättigten Aldehyd durch Erhitzen des Aldols mit festem Natriumacetat dar. 100 *g* des Rohproduktes von Aldol wurden 14 Stunden hindurch am Rückflußkühler unter Einleiten von $CO_2$ erhitzt. Hierauf wurde abdestilliert und öfters fraktioniert bis ich ein Destillat erhielt, das zwischen 148° bis 152° (gewöhnlicher Druck) überging; die Ausbeute betrug zirka 50%. Der Verlust ist auf Spaltung des Aldoles in die komponierenden Aldehyde zurückzuführen. Der ungesättigte Aldehyd $C_7H_{12}O$ stimmt ebenfalls mit dem von Wogrinz gefundenen seinem chemischen und physikalischen Verhalten nach vollständig überein.

## Oxydation des ungesättigten Aldehydes.

Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in 1% Lösung erhielt ich als flüchtige Säuren Isovaleriansäure und spurenweise Essigsäure. Letztere nicht in so erheblicher Menge, um sie als Ergebnis einer Hauptreaktion anzunehmen, wie es bei Wogrinz der Fall ist. Als nicht flüchtige Säure erhielt ich übereinstimmend mit Wogrinz Oxalsäure. Die Oxysäure zu erhalten, gelang mir nicht.

## Reduktion des ungesättigten Aldehydes.

Zur Reduktion verwendete ich nach Lieben[1] Essigsäure und Eisenfeilspäne. 800*g* 50prozentige Essigsäure, 120*g* Eisenfeilspäne und 50*g* des ungesättigten Aldehydes wurden in einer Flasche unter häufigem Umschütteln 2 Monate stehen gelassen. Um der Luft den Zutritt zu verhindern, andrerseits den überschüssigen Wasserstoff entweichen lassen zu können, versah ich die Flasche mit einem Bunsenventil. Das Gemenge war infolge der Ferroacetatbildung fest geworden; nach Auflösen in Wasser und Absaugen von überschüssigen Eisenfeilspänen destillierte ich. Das Destillat wurde mit $CaCO_3$ versetzt, zur Absättigung der freien Essigsäure, 24 Stunden stehen gelassen und schließlich einer Wasserdampfdestillation unterzogen. Im Destillat wurde das Öl von der wässerigen Schichte getrennt, über $CaCl_2$ getrocknet und mehrere Male fraktioniert destilliert. Hiebei ging der Hauptteil bei 160°—170° über. Diese Fraktion unterzog ich einer nochmaligen Destillation und erhielt so einen Körper, der bei 164° bis 166° überging.

Die Verbrennungsanalyse ergab folgende Zahlen:

0·1788*g* Substanz gaben 0·4169*g* $CO_2$ und 0·1962*g* $H_2O$.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_7H_{16}O$ |
|---|---|---|
| C% .... | 63·58 | 63·64 |
| H% .... | 12·19 | 12·13 |

[1] Lieben und Zeisel, Monatshefte für Chemie, 1883, p. 12.

Dieser Körper ist dem Siedepunkte nach wahrscheinlich identisch mit dem Alkohol, den Grimshaw[1] durch Einwirkung von Kaliumacetat und Eisessig auf Chloräthylamyl und Verseifung des Esters erhielt und dem er mit Wahrscheinlichkeit die Formel $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.OH$ beilegt. Bei der Oxydation des Alkohols mit $KMnO_4$ erhielt ich eine Säure, die bei 211° bis 214° siedet und mit der Isoönanthsäure von Grimshaw und von Poetsch[2] identisch sein dürfte.

Die Silbersalzbestimmung ergab folgende Zahlen:

0·2135 *g* Substanz hinterließen beim Glühen bis zur Gewichtskonstanz 0·0975 *g* Ag, d. i. in 100 Teilen: 45·67% Ag (Berechnet für $C_7H_{13}O_2Ag$: 45·57%).

## Zusammenfassung der Resultate.

Das Aldol $C_7H_{14}O_2$ (Siedepunkt 85° bei 15 *mm* Hg) ist eine wasserklare Flüssigkeit, die frisch destilliert dünnflüssig ist, beim Stehen aber dickflüssig wird.

Das entsprechende Oxim siedet bei 144° bei 25 *mm* Hg und ist ebenfalls zähflüssig. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ gibt das Aldol Isovaleriansäure und eine dem Aldol entsprechende Oxysäure von der Formel $C_7H_{14}O_3$.

Das Glykol durch Reduktion des Aldols darzustellen, gelang mir nicht. Das Reduktionsprodukt des ungesättigten Aldehydes ist ein Isohexylcarbinol (oder vielleicht Äthylisopropyläthol); dasselbe siedet bei 164° bis 166° und sein Oxydationsprodukt bei 211° bis 214° (Isoönanthsäure: 210° bis 213°).

Der dem Aldol entsprechende ungesättigte Aldehyd (Siedepunkt 148° bis 150° gewöhnlicher Druck) gibt bei der Oxydation Isovaleriansäure neben einer wenig niedrigeren Säure und Oxalsäure.

## Zur Konstitution des Aldols.

Nach Lieben's Regel[3] müßte bei der Kondensation des Isopropylacetaldehydes mit Acetaldehyd ein Produkt ent-

[1] Annalen, 166. p. 163—172.

[2] Annalen, 218, p. 56—84.

[3] Monatshefte für Chemie, 1901, p. 289.

stehen, für das zweierlei Konstitutionen möglich sind, je nachdem die Kondensation nach I oder II verläuft:

$$\text{I. } (CH_3)_2.CH.CH_2.CHO + CH_3.CHO = (CH_3)_2.CH.CH_2.CHOH.CH_2.CHO$$

oder

$$\text{II. } (CH_3)_2.CH.GH_2.CHO + CH_3.CHO = CH_3.CHOH.\underset{\displaystyle CHO}{\underset{|}{CH}}.CH(CH_3)_2$$

Dementsprechend würde dem ungesättigten Aldehyd eine der folgenden zwei Formeln zukommen:

I. $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH:CH.CHO$
II. $(CH_3)_2.CH.C(CHO):CH.CH_3$

Die Oxydation des ungesättigten Aldehydes macht es wahrscheinlich, daß ihm die erste Formel zukommt, da ein solcher Körper Isovaleriansäure und Oxalsäure als Oxydationsprodukte ergeben würde, während ein der Formel II entsprechender Körper unbedingt Essigsäure neben Isovaleriansäure oder Isobuttersäure geben müßte.

Auch die Reduktion des ungesättigten Aldehydes macht den Kondensationsvorgang I wahrscheinlich, insofern der dadurch gewonnene gesättigte Alkohol mit dem von Grimshaw auf andere Weise erhaltenen, bei 165° siedenden primären Alkohol identisch sein dürfte.

Den von mir erhaltenen Resultaten, welche für den Kondensationsvorgang I sprechen, ohne aber einen strengen Beweis dafür zu liefern, stehen die von Wogrinz erhaltenen Resultate, die besser mit dem Kondensationsvorgang II im Einklang stehen, gegenüber. Er hat nämlich beobachtet, daß die durch Oxydation des Aldoles $C_7H_{14}O_2$ erhaltene Oxysäure $C_7H_{14}O_3$, die eine zähe Flüssigkeit darstellt, in dieser Beziehung der von ihm synthetisch dargestellten Säure $CH_3.CHOH.CH(COOH).CH(CH_3)_2$ gleicht, dagegen von der kristallinischen Säure $(CH_3)_2.CH.CH_2.CHOH.CH_2.COOH$, welche Feurer[1] und Strossmann[2] dargestellt haben, verschieden ist. Einen

[1] Liebig's Annalen der Chemie, 283, p. 143.
[2] Monatshefte für Chemie, XVIII, p. 722.

strengen Beweis für den Kondensationsvorgang II kann man aus Wogrinz' Beobachtung auch nicht ableiten, da bekanntlich sehr geringe Verunreinigungen oft genügen, um die Kristallisation eines Körpers zu verhindern. Die Frage nach der Konstitution des Aldoles $C_7H_{14}O_2$, respektive ob sich die Kondensation des Isopropylacetaldehydes mit Acetaldehyd nach I oder II vollzieht, kann daher noch nicht als mit Sicherheit entschieden gelten.

Zum Schlusse erlaube ich mir noch, Herrn Hofrat Lieben für das große Interesse, das er meinen Untersuchungen entgegenbrachte, und auch Herrn Prof. Pomeranz meinen Dank auszusprechen.

---

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Klasse erscheinen vom Jahre 1888 (Band XCVII) an in folgenden **vier** gesonderten **Abteilungen**, welche auch einzeln bezogen werden können:

Abteilung I. Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Kristallographie, Botanik, Physiologie der Pflanzen, Zoologie, Paläontologie, Geologie, Physischen Geographie und Reisen.

Abteilung II a. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Astronomie, Physik, Meteorologie und Mechanik.

Abteilung II b. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

Abteilung III. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Tiere, sowie aus jenem der theoretischen Medizin.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichnisse ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung Karl Gerold's Sohn (Wien, I., Barbaragasse 2) zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden auch in besonderen Heften unter dem Titel: »Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften« herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 10 K oder 10 Mark.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Originalauszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird, wie bisher, acht Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 3 K oder 3 Mark.

\132

# SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

# AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE.

CXIV. BAND. VI. HEFT.

JAHRGANG 1905. — JUNI.

ABTEILUNG II b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

(MIT 1 TEXTFIGUR.)



WIEN, 1905.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN KOMMISSION BEI KARL GEROLD'S SOHN,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

# INHALT

des 6. Heftes, Juni 1905, des CXIV. Bandes, Abteilung IIb der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Klasse.

Seite

**Emich F.**, Über die Zerstäubung des Iridiums im Kohlendioxyd und über die Dissozation des letzteren (III. Mitteilung über die Bestimmung von Gasdichten bei hohen Temperaturen) . . . . . . . . . . 545

**Hermann R.**, Über Nitrophenylbiguande . . . . . . . . . . . . . . 555

**Wegscheider R.** und **Bondi E.**, Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. XIII. Abhandlung: Über Estersäuren 4-substituierter Phtalsäuren . . . . . . 573

**Flaschner O.**, Über die Einwirkung von Benzylchlorid, *o*- und *p*- Nitrobenzylchlorid auf Phenylhydrazin und *p*- Bromphenylhydrazin . . 603

**Artmann P.**, Über die Einführung von Jod in Tolylharnstoffe . . . . . 625

**Bamberger M.** und **Landsiedl A.**, Beiträge zur Chemie der Sklerodermeen 643

**Finzi F.**, Studien über Dioxydesoxybenzoine . . . . . . . . . . . . 653

**Goldschmiedt G.**, Zur Kenntnis der Ellagsäure . . . . . . . . . . . 673

**Blau E.**, Studien über Methyl-*p*-Oxydesoxybenzoine . . . . . . . . . 683

**Ofner R.**, Einwirkung von sekundären asymmetrischen Hydrazinen auf Zucker (II. Abhandlung) . . . . . . . . . . . . . . . . . . 699

**Andreasch R.** und **Zipser A.**, Über substituierte Rhodaninsäuren und ihre Aldehydkondensationsprodukte. (III. Mitteilung.) (Mit 1 Textfigur) 725

**Stuchetz J.**, Über substituierte Rhodaninsäuren und deren Aldehydkondensationsprodukte (IV. Mitteilung) . . . . . . . . . . . 743

**Adensamer A.** und **Hoernes Ph.**, Über die Hydrolyse des Eiereiweißes . 751

**Wegscheider R.**, Über die Konstitution der *o*-Aldehydsäuren in wässeriger Lösung . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 765

— Über die stufenweise Dissozation zweibasischer Säuren (II. Mitteilung) . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 769

**Preis des ganzen Heftes: 4 K 10 h = 4 Mk. 10 Pfg.**

# SITZUNGSBERICHTE

DER

# KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

---

**MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE.**

---

CXIV. BAND. VI. HEFT.

---

**ABTEILUNG II b.**

**ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.**

---

# Über die Zerstäubung des Iridiums im Kohlendioxyd und über die Dissoziation des letzteren

## (III. Mitteilung über die Bestimmung von Gasdichten bei hohen Temperaturen)

von

**F. Emich.**

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Juni 1905.)

In dem Bericht über die Versuche zur Bestimmung der Dichte der Kohlensäure bei 2000° C.[1] ist die Möglichkeit des Einwandes besprochen worden, daß das Gas nicht genügend Zeit gehabt haben könnte, sich mit seinen Zerfallsprodukten ins Gleichgewicht zu setzen. Um die Stichhaltigkeit dieses Einwandes näher zu prüfen, mußte man trachten, die Erhitzungsdauer zu vergrößern; zu diesem Zwecke standen bei der angewandten Versuchsanordnung die folgenden Wege offen: erstens konnte die Ausströmungsöffnung verkleinert, zweitens die Iridiumröhre vergrößert und drittens der Gasdruck vermindert werden. Der erste Weg scheiterte an technischen Schwierigkeiten, für den zweiten reichten die derzeit hier vorhandenen Behelfe nicht aus, es blieb also nur der letzte übrig, welcher allerdings mit Rücksicht auf die Zunahme, die die Zähigkeit der Gase bei höherer Temperatur erfährt, wenig versprach.

Um ihn zu verfolgen, wurden Versuche mit einem Apparat angestellt, welcher sich von dem seinerzeit beschriebenen haupt-

[1] Monatshefte für Chemie, 1905, p. 505, oder diese Sitzungsberichte, Bd. CXIV, Abt. IIa, Jänner 1905.





sächlich dadurch unterschied, daß die verwendeten Gase (zunächst Kohlensäure und Luft) nicht über Quecksilber, sondern über Kochsalzlösung (die mit ihnen gesättigt war) gesammelt wurden, so daß der Druck im Mittel rund ein Zehntel von dem früher herrschenden betrug. Hiebei stellte es sich heraus, daß die Resultate völlig unbrauchbar ausfielen, obwohl der Apparat recht präzis arbeitete, und zwar erschienen sie um so schlechter, je höher die angewandte Temperatur war.

Beispielsweise wurde als Verhältnis der Quadrate der Ausströmungszeiten gefunden:

| | | |
|---|---|---|
| 1. bei gewöhnlicher Temperatur ........... | 1·452 | statt 1·50 |
| 2. bei $S$ (schwarze Temperatur) = 1070° .... | 1·35 | » » |
| 3. bei $S = 1310°$ ........................ | 1·22 | » » |

Wurde der Apparat so abgeändert, daß der Druck ein etwas größerer war, so ergab sich bei $S = 1310°$ ein Verhältnis von 1·30. — Bei allen diesen Versuchen hatte ein Platinrohr Verwendung gefunden, welches in Verbindung mit dem seinerzeit beschriebenen Quecksilbergasometer bei einer Temperatur von über 1400° C. recht gute Zahlen[1] geliefert hatte.

Aus diesen Beobachtungen geht hervor, daß das Bunsensche Verfahren der Bestimmung von Gasdichten nur bei Anwendung relativ hoher Drucke brauchbare Resultate liefert. Über den jeweilig erforderlichen Minimaldruck sind noch Versuche notwendig; nach ihrem Abschlusse wird Gelegenheit gefunden werden, auf die jüngst mit Kohlensäure gewonnenen Daten zurückzukommen. Vielleicht wird man ihnen mit Rücksicht auf die etwas veränderte Sachlage teilweise eine andere Deutung geben müssen.

---

Um nun aber der so überaus wichtigen Frage nach der Dissoziation der Kohlensäure vorläufig von einer andern Seite beizukommen, habe ich die Zerstäubung des **Iridiums** in diesem Gase näher untersucht.

[1] Monatsh. für Chemie, *24*, 761.

Wie Holborn, Henning und Austin[1] gefunden haben, zeigt das Iridium im weißglühenden Zustand eine intensive Zerstäubung, welche hauptsächlich von der Temperatur und dem Sauerstoffgehalte der Umgebung abhängig erscheint.

So ergaben z. B. bestimmte Iridiumstreifen bei 1670° C.

im Sauerstoff einen Gewichtsverlust von ... 134·5 *mg*
in Luft » » » ... 12·57
in Stickstoff (mit 1·7 % Sauerstoff) ....... 0·46

Den Einfluß der Temperatur beweist die Tatsache, daß die genannten Autoren für andere Iridiumstreifen beim Glühen an der Luft beziehungsweise fanden:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Temperatur (Celsius) .... | 1210, | 1550, | 1670, | 1740, | 2130° |
| Zerstäubung (*mg*) ...... | 11·8, | 59, | 72, | 121, | 277 |

Vielleicht darf ich hier ergänzend hinzufügen, daß, wie schon Holborn, Henning und Austin vermutet haben, sauerstofffreier Stickstoff selbst bei zirka 2150° C. kaum eine nennenswerte Zerstäubung hervorbringt. Ebenso ist Kohlenoxyd so gut wie ohne Einfluß auf das weißglühende Iridium.

Nach dem Angeführten erscheint es möglich, sich über den Dissoziationsgrad der Kohlensäure dadurch eine Vorstellung zu verschaffen, daß man die Zerstäubung, welche das Iridium in ihr erleidet, mit der in sauerstoffhaltigen Gasgemischen beobachteten vergleicht. Am zweckmäßigsten wären natürlich Mischungen von Sauerstoff mit einem völlig inaktiven Gase, z. B. Argon. Da die Versuche aber, sofern sie sich nicht sehr kompliziert gestalten sollen, ziemlich große Gasmengen erfordern, mußte ich mich vorläufig auf Gemenge von Sauerstoff mit Stickstoff beschränken. Freilich ist dieser bei 2000° C. nicht mehr als ein ganz inaktives Gas zu betrachten, weil er ja, wie Nernst[2] ausführlich gezeigt hat, Stickoxyd bildet, wodurch sich die Verhältnisse komplizierter gestalten. Ich glaube aber nicht, daß dieser Umstand auf die zahlen-

---

[1] Wissenschaftl. Abhandlungen der Physikal.-Technischen Reichsanstalt, Bd. IV, Heft 1, p. 87; auch Sitzungsber. der königl. preußischen Akad. d. W., 1902, XL, 31./7.

[2] Nachrichten der k. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, math.-physikal. Kl., 1904, 9./7.



mäßigen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit einen nennenswerten Einfluß ausüben kann, da sich die Stickoxydbildung nur auf etwa ein Prozent der Gasmenge erstreckt, wenn Luft auf 2000° C. erhitzt wird. .

Der Beweis dafür, daß die Zerstäubung des Iridiums mit der Dissoziation der Kohlensäure zusammenhängt, liegt in der Tatsache, daß die Zerstäubung mit steigender Temperatur für dieses Gas weit schneller zunimmt als für ein bestimmtes Sauerstoff-Stickstoff-Gemisch. Vergleichen wir z. B. Kohlensäure mit Stickstoff, welcher etwa 2·2% Sauerstoff enthält, so erweist sich die Zerstäubung

bei zirka 1500° C. im Gemisch 30mal so groß wie in der Kohlensäure,

bei zirka 1970° in beiden Gasen gleich groß und

bei zirka 2150° in der Kohlensäure $2^1/_2$mal so groß wie im Gemisch.

Bei der letztgenannten Temperatur stimmen etwa Kohlensäure und 5prozentiges Gemisch überein.

Da einem Raumteil Sauerstoff bei diesen Verdünnungen etwa zwei Raumteile dissoziierter Kohlensäure entsprechen,[1] so ergeben sich aus diesen Daten die folgenden (Minimal-)Werte für die Dissoziation, wobei vergleichshalber die Zahlen beigefügt sind, welche Le Chatelier[2] einerseits und Trevor und Kortright[3] andrerseits für denselben Vorgang berechnet haben.

| | Gefunden | Ber. von Le Ch. | Ber. von T. u. K. |
|---|---|---|---|
| Dissoziation der Kohlensäure bei 1500° C.... | unbedeutend[4] | 0·8% | 1% |
| » » » » 1970° C.... | **4·5%** | 4 » | 8 » |
| » » » » 2150° C.. . | **10–11** » | 9 » | 14 » |

[1] Wegen der Volumänderung bei

$$\underbrace{2\,CO_2}_{2\text{ Vol.}} = \underbrace{2\,CO + O_2}_{3\text{ Vol.}}$$

entsprechen $x$ Volumprozenten Sauerstoff genau $\frac{200x}{100-x}$ Prozente dissoziierte Kohlensäure.

[2] Zeitschr. für physikal. Chemie, *2*, 782 (1888).

[3] American Chem. Journ., XVI (1894), 623.

[4] Nimmt man die Zerstäubung proportional dem Sauerstoffgehalt an, was streng genommen nicht zulässig ist, vergl. Holborn, Henning und Austin l. c., so kann auf eine Dissoziation im Betrage von rund 0·1% geschlossen werden.

Man erkennt, daß die Übereinstimmung der hier gefundenen Werte mit den von Le Chatelier berechneten eine so vollkommene ist, als unter den obwaltenden Umständen erwartet werden kann. Auch das rasche Ansteigen der Dissoziationskurve in der Nähe von 2000° kommt schon in diesen wenigen Zahlen zum Ausdruck.

---

In Bezug auf die experimentellen Einzelheiten der Arbeit ist verhältnismäßig wenig zu sagen, da ich mich im allgemeinen natürlich an das von Holborn, Henning und Austin ausgebildete Verfahren gehalten habe. Einige Abänderungen waren infolge des Zweckes der Untersuchung, andere durch äußere Umstände bedingt.

Die Iridiumstreifen, deren Zerstäubung (Gewichtsabnahme) bestimmt werden sollte, wurden von der Platinschmelze W. C. Heraeus in Hanau bezogen; sie hatten eine Dicke von 0·06 bis 0·1 *mm*, eine Breite von 7 und eine Länge von 70 *mm*[1] und wurden horizontal zwischen silbernen Klemmen[2] eingespannt, die mit starken Silberdrähten in Verbindung standen. Von diesen führte der eine zu einem kupfernen Teller von ⊔‾‾⊔-förmigem Querschnitte, der andere ging isoliert und gasdicht hindurch. Teller und isolierter Draht waren mit einer entsprechenden Stromquelle (Wechselstromtransformator) verbunden, welcher bei 5 bis 10 Volt Spannung 50 bis 100 Ampères entnommen werden konnten. In die mit Quecksilber gefüllte Rinne des Tellers tauchte eine Glasglocke, die mit einer Gaszuleitungsröhre versehen war, den Ausweg fand das Gas durch ein im Teller befindliches Rohr.

Die Kohlensäure wurde käuflichen Zylindern entnommen und zum Zwecke der Reinigung über konzentrierte Schwefelsäure und glühendes Kupfer geleitet; sie wurde als sauerstofffrei betrachtet, wenn die Gewichtszunahme eines

[1] Bei den Versuchen Stickstoff Nr. 3, Kohlenoxyd Nr. 1 und 2 und bei den vergleichenden Versuchen Nr. 7 bis 10 betrug die Länge 60 *mm*.

[2] Kupferne oxydieren sich bei den von mir gewählten Dimensionen und verändern damit den Sauerstoffgehalt der Umgebung.



zweiten, hinter dem Apparat angebrachten Rohres, in welchem ebenfalls Kupfer erhitzt werden konnte, innerhalb einer halben Stunde nicht mehr als ein Milligramm betrug.

Die Sauerstoff-Stickstoff-Mischungen wurden aus (chemisch dargestelltem) Stickstoff, der über glühendes Kupfer geleitet worden war, und aus Luft bereitet, in Glockengasometern über wenig Wasser aufbewahrt und am Anfange sowie am Ende der Versuchsreihe analysiert. Vor dem Eintritt in die oben erwähnte Glocke wurde das Gas mittels Chlorcalcium und konzentrierter Schwefelsäure getrocknet.

Die Wägung der Iridiumstreifen geschah auf einer vorzüglichen Wage,[1] wobei die Fehler kleiner als 0·05 *mg* waren.

Die Temperatur der Blechstreifen wurde mittels des optischen Pyrometers von Holborn und Kurlbaum ermittelt; aus der schwarzen Temperatur $S$ wurde die Celsiustemperatur nach der Holborn'schen Formel

$$t = 1\cdot157S - 67\cdot2$$

berechnet.[2] Vorher mußte für das von der Glasglocke absorbierte Licht eine Korrektion angebracht werden. Sie betrug beziehungsweise 0·005 Ampère und 0·035 Ampère für die zwei Glocken, von welchen die eine (völlig klare) für die weniger hohen, die andere (leider etwas trübe) vorwiegend für die höchsten Temperaturen benützt wurde. Die Temperaturangaben (der dritten Tabelle) beziehen sich immer auf die erste Ablesung, welche unmittelbar nach der Regulierung der Ballastwiderstände erfolgte, da spätere in der Regel wegen des Iridiumbeschlages an der Glaswand weniger verläßlich waren. Daß die Temperatur der Streifen konstant blieb, ging aus den Versuchen mit Stickstoff und Kohlenoxyd hervor, bei welchen die Zerstäubung durch die Gegenwart indifferenter Gase verhindert wurde. Auch habe ich wiederholt die Spannung an den Enden des Iridiumstreifens gemessen und während der Dauer des

---

[1] Von dem leider schon verstorbenen Wiener Mechaniker J. Kusche.

[2] Vergl. Holborn und Henning, Über die Lichtemission u. s. w. Sitzungsberichte der Berliner Akad. d. W., math.-physikal. Kl., 9./3. 1905.

Versuches konstant gefunden.[1] Freilich mußte, um dies zu erreichen, die Versuchszeit bei stärkerer Zerstäubung auf 7 bis 8 Minuten verkürzt werden.

Es liegt in der Natur der Methode, daß eine genaue Übereinstimmung zwischen den Zerstäubungen nur zufällig erreicht werden kann, wie das etwa bei Kohlensäure und dem 4·9prozentigen Gemisch zutraf. Im andern Falle — beim 2·2prozentigen Gemisch — ist die Übereinstimmung nicht direkt erwiesen, sondern es ist gefunden worden, daß ein 2·5-prozentiges die größere, ein 1·9prozentiges aber die kleinere Wirkung zu stande bringt als Kohlensäure unter denselben Bedingungen. Wo, wie z. B. bei den Versuchen Nr. 1 bis 6 und 17 bis 22, dargetan werden sollte, daß ein bestimmtes Gas die geringere Zerstäubung hervorbringt, habe ich bei diesem absichtlich die Temperatur mitunter etwas höher gewählt und umgekehrt. Natürlich sind immer nur die Zahlen einer Versuchsreihe miteinander vergleichbar.

Aus dem Bisherigen ist zu entnehmen, daß sich alle Versuche auf gewöhnlichen Druck beziehen.

Im folgenden sind die Resultate in Tabellen zusammengestellt; hiebei bedeuten $i$ die Stromstärke des Pyrometergalvanometers in Milli-Ampères, $S$ und $t$ die daraus abgeleiteten Temperaturen, $\zeta$ die beobachtete Zerstäubung während der Versuchszeit $z$, $\zeta'$ die auf halbstündiges Glühen umgerechnete Zerstäubung in Milligrammen. Die Prozentzahlen in der dritten Tabelle geben den Sauerstoffgehalt der Sauerstoff-Stickstoff-Mischung an. Ein * zeigt an, daß ein anderer Iridiumstreifen genommen, und ein †, daß beim Pyrometer der Prismensatz behufs Schwächung der Strahlung angewendet wurde.

[1] Hiebei hat mir in Ermanglung eines eigentlichen Hitzdrahtvoltmeters ein Apparat gute Dienste geleistet, den man sich aus einem Ostwald'schen Kapillarelektrometer leicht konstruieren kann: In einem mit Luftlöchern versehenen, zirka $^1/_2$ *m* langen Glasrohr ist ein Platindraht von passender Stärke mittels eines Eisengewichtchens gespannt, dessen unterster Teil in Quecksilber taucht. Am Gewichte befindet sich eine Marke, auf die man das Mikroskop einstellt. Aus der Verlängerung des Drahtes (bei Parallelschaltung mit dem Iridiumstreifen) ergibt sich die Spannung. Mittels Akkumulatoren kann das Apparatchen geeicht werden.



### 1. Versuche mit Stickstoff.

| Nr. | $i$ † | $i_{corr.}$ | $S$ | $t$ | $\zeta$ | $z$ | $\zeta'$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 592, 592, 592, 587, 589 | 595 | 1760 | 1970 | 0·2 | 60[m] | 0·10 |
| 2 | 591, 591, 588, 591, 590, 589 | 595 | 1760 | 1970 | 0·08 | » | 0·04 |
| 3 | 630, 629, 629, 630 | 635 | 1914 | 2147 | 0·80 | 30 | 0·80 |

### 2. Versuche mit Kohlenoxyd.

| Nr. | $i$ † | $i_{corr.}$ | $S$ | $t$ | $\zeta$ | $z$ | $\zeta'$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 600, 600, 601 | 635 | 1914 | 2147 | 0·35 | 15[m] | 0·7 |
| 2 | 560, 560, 558, 564, 561, 560 | 595 | 1760 | 1970 | 0·00 | 30 | 0·00 |

Hiebei ist hinzuzufügen, daß das Iridium nicht den geringsten Beschlag von Kohlenstoff zeigte, auch erschien keine Spur von Ruß in der Glocke, welche zum Glühversuch gedient hatte. Diese Beobachtung steht anscheinend im Gegensatze zu der Angabe von Langer und Viktor Meyer,[1] nach welcher Kohlenoxyd bei 1690° C. eine teilweise Umsetzung in Kohlenstoff und Kohlensäure erfahren soll.

[1] Pyrochem. Untersuchungen, p. 61.

## 3. Vergleichende Versuche mit Kohlensäure und Sauerstoff-Stickstoff-Gemischen.

| Nr. | Gas | $i$ | $i_{corr.}$ | $S$ | $t$ | $\zeta$ | $z$ | $\zeta'$ | $\zeta'$ Mittel $CO_2$ | $\zeta'$ Mittel Gemisch |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1* | $CO_2$ | 757 | 762 | 1343 | 1486 | 0·03 | 30 | 0·03 | 0·03 | 1·09 |
| 2 | » | 756 | 761 | | | 0·05 | 60 | 0·03 | | |
| 3 | 2·2% | 753 | 758 | | | 1·52 | 30 | 1·52 | | |
| 4* | » | 754 | 759 | | | 1·75 | 60 | 0·88 | | |
| 5 | $CO_2$ | 770 | 775 | | | 0·05 | 60 | 0·03 | | |
| 6 | 2·2% | 750 | 755 | | | 1·30 | 45 | 0·87 | | |
| 7* | $CO_2$ | 590† | 595 | 1760 | 1970 | 4·78 | 30 | 4·78 | 4·29 | 3·26 |
| 8 | » | » | » | | | 1·90 | 15 | 3·80 | | |
| 9 | 1·9% | » | » | | | 3·32 | 30 | 3·32 | | |
| 10 | » | » | » | | | 1·60 | 15 | 3·20 | | |
| 11* | $CO_2$ | 589† | 594 | 1760 | 1970 | 5·52 | 30 | 5·52 | 5·65 | 6·69 |
| 12 | 2·5% | 589 | 594 | | | 5·87 | » | 5·87 | | |
| 13 | $CO_2$ | 592 | 597 | | | 5·55 | » | 5·55 | | |
| 14 | 2·5% | 590 | 595 | | | 6·33 | » | 6·33 | | |
| 15 | $CO_2$ | » | » | | | 5·87 | » | 5·87 | | |
| 16 | 2·5% | » | » | | | 7·88 | » | 7·88 | | |
| 17* | $CO_2$ | 600† | 635 | 1912 | 2145 | 14·98 | 7·5 | 59·9 | 51·2 | 20·4 |
| 18 | 2·5% | » | » | | | 4·95 | » | 19·8 | | |
| 19 | $CO_2$ | 594 | 629 | | | 11·93 | » | 47·7 | | |
| 20 | 2·5% | 603 | 638 | | | 4·90 | » | 19·6 | | |
| 21 | $CO_2$ | 597 | 632 | | | 11·52 | » | 46·1 | | |
| 22 | 2·5% | 601 | 636 | | | 5·46 | » | 21·8 | | |
| 23* | $CO_2$ | 601† | 636 | 1914 | 2147 | 8·70 | 8 | 32·6 | 27·3 | 27·2 |
| 24 | 4·9% | 600 | 635 | | | 8·13 | » | 30·5 | | |
| 25 | $CO_2$ | » | » | | | 6·02 | » | 22·6 | | |
| 26 | 4·9% | 601 | 636 | | | 7·03 | » | 26·4 | | |
| 27 | $CO_2$ | 600 | 635 | | | 7·13 | » | 26·7 | | |
| 28 | 5% | » | » | | | 6·55 | » | 24·6 | | |

Über den Mechanismus der Zerstäubung kann man sich die Vorstellung machen, daß das Iridium mit dem freien Sauerstoff bei hoher Temperatur eine gasförmige Verbindung bildet, welche sich, von dem glühenden Metall wegstreichend, bald auf eine Temperatur abkühlt, bei der sie, nicht mehr existenzfähig, wieder in Sauerstoff und Metall zerfällt, das sich natürlich in sehr fein verteiltem Zustand abscheidet.

---

Die weitere Verfolgung des Gegenstandes soll in verschiedener Richtung geschehen, z. B. ist die Ausdehnung der Versuche auf Wasserdampf und auf Kohlensäure, die unter vermindertem Drucke steht, geplant. Weiter wäre es sehr wichtig, wenn die auf dem neuen Wege gewonnenen Zahlen durch Dichtebestimmungen kontrolliert werden könnten. Es würde sich damit zweifellos der Gegensatz aufklären, der vorläufig noch zwischen den Resultaten dieser und den der vorigen Mitteilung besteht.

---

# Über Nitrophenylbiguanide

von

**Richard Hermann.**

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. Technischen Hochschule in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Juni 1905.)

In Fortsetzung der Untersuchungen über die Biguanide, zu deren Kenntnis das hiesige Laboratorium wiederholt Beiträge geliefert hat, übertrug mir Herr Prof. Emich die Aufgabe, wenn möglich nitrierte Derivate des Phenylbiguanids darzustellen; denselben kommt vielleicht insofern ein gewisses Interesse zu, als nitrierte Biguanide bis nun überhaupt noch nicht bekannt sind. Zur Lösung der Aufgabe bieten die bisherigen Erfahrungen zwei Wege:

Entweder kann der synthetische Weg eingeschlagen werden, indem die bekannte Herth'sche Reaktion [1] auf nitrierte Aniline in Anwendung gebracht wird; oder kann das fertige Phenylbiguanid dem Nitrierungsprozesse unterworfen werden, in ähnlicher Art, wie J. Thiele [2] Guanidin durch Einwirkung des Nitrierungsgemisches in seine Nitroverbindung überführte.

Die zu erwartenden Reaktionen würden den Schemen entsprechen:

$$\text{I.}\quad C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NO_2\\NH_2\end{matrix}\right. + C_2H_4N_4 = C_2H_6N_5(C_6H_4.NO_2)$$

$$\text{II.}\quad C_2H_6N_5.C_6H_5 + HNO_3 = C_2H_6N_5(C_6H_4.NO_2) + H_2O.$$

---

[1] Monatshefte für Chemie, I, 88 (1880) und IX, 228 (1888); X, 87 (1889),

[2] Annalen, *270,* 1 (1892).

Die in dieser Richtung angestellten Versuche haben ergeben, daß der synthetische Weg (I) nicht gangbar ist. Versuche, Dicyandiamid mit nitrierten Anilinen in Reaktion zu bringen, ergaben niemals positive Resultate, vielmehr konnten die Nitroaniline stets unverändert rückgewonnen werden. Diese Tatsache erinnert an die Erscheinungen, welche A. Kämpf[1] bei der Einwirkung von Cyanamid auf Nitroaniline beobachtet hat und es dürften die Gründe, welche er zur Erklärung dieser Anomalien vorführt, auch in unserem Falle Berechtigung finden.

Vor kurzer Zeit fanden Lumière und Perrin,[2] daß die im Kern hydroxylierten, beziehungsweise methoxylierten primären aromatischen Amine beim Verschmelzen mit Dicyandiamid (Reaktion nach Herth-Smolka) hingegen substituierte Biguanide ergaben und es scheint damit erwiesen, daß für die Bildung von Amidinen die allenfalls vorhandene, stärker oder minder starke elektronegative Gruppe von Einfluß ist.

Zur Darstellung von Nitrophenylbiguaniden verblieb demnach noch der zweite Weg (II), nach welchem es nach Überwindung einiger anfänglichen Schwierigkeiten in der Tat gelang, in das Phenylbiguanidmolekül sukzessive drei Nitrogruppen einzuführen.

Um die Konstitution der gewonnenen Körper festzustellen, wurden sie hydrolytisch gespalten. Hiebei wurden aus den Nitroverbindungen korrespondierend *p*-Nitranilin, (2-4)-Dinitranilin und (2-4-6)-Trinitranilin erhalten, entsprechend den Schemen:

1. $C_8N_6H_{10}O_2 + 4H_2O = p\text{-}C_6H_4.NO_2.NH_2 + 2CO_2 + 4NH_3$
2. $C_8N_7H_9O_4 + 4H_2O = (2\text{-}4)\text{-}C_6H_3.(NO_2)_2NH_2 + 2CO_2 + 4NH_3$
3. $C_8N_8H_8O_6 + 4H_2O = (2\text{-}4\text{-}6)\text{-}C_6H_2.(NO_2)_3NH_2 + 2CO_2 + 4NH_3$.

Die Nitroaniline wurden durch ihren Schmelzpunkt und ihre sonstigen Eigenschaften sowie durch Überführung in die entsprechenden Amidoverbindungen identifiziert, die wieder

[1] Berl. Ber., XXXVII, 1681, 1894.

[2] Chem. Zentralbl., 1905, I. Bd., 730.

durch ihre spezifischen Farbreaktionen als solche unzweideutig erkannt wurden.

Die Molekulargewichtsbestimmungen ließen auf das einfache Molekül schließen.

Demnach kommen den (kristallwasserfreien) Nitrophenylbiguaniden nachstehende Konstitutionsformeln zu:

I.: $NH-C_6H_4-NO_2$ | $C=NH$ | $NH$ | $C=NH$ | $NH_2$

II.: $NH-C_6H_3(NO_2)-NO_2$ | $C=NH$ | $NH$ | $C=NH$ | $NH_2$

III.: $NH-C_6H_2(NO_2)_2-NO_2$ | $C=NH$ | $NH$ | $C=NH$ | $NH_2$

Es wurde demnach der experimentelle Beweis erbracht, daß unter den gewählten Bedingungen die Nitrierung im aromatischen Kerne erst in der *p*-Stellung zur substituierten Amidogruppe erfolgt und daß jede neu eintretende, den Wasserstoff des Benzols ersetzende Nitrogruppe gegenüber der vorhandenen die Metastellung einnimmt.

Diese Konstitutionsverhältnisse sind analog den bei einfach nitrierten Säuren[1] oder jenen anderen Ortho- und Parabenzolderivaten, wo jede neu eintretende Nitrogruppe sich in die Metastellung zur bereits vorhandenen stellt.

Dem chemischen Charakter nach stellt der Mononitrokörper eine starke Base dar, welche ein Molekül Kristallwasser bindet und gut kristallisierende Salze mit einem Äquivalent Säure liefert; Dinitrophenylbiguanid wird durch Kalilauge in wässeriger oder alkoholischer Lösung bereits verändert, d. h. tiefrot gefärbt; erst im Trinitrokörper ist der basische Charakter des Biguanids nahezu verschwunden; seine Salze mit Säuren werden schon durch Wasser zersetzt; es zeigt schon schwach

[1] A. Hübner, Annalen, *222*, 67.

saure Eigenschaften, löst sich leicht in Lauge und wird aus dieser Lösung beim Verdünnen nicht wieder abgeschieden.

Alle dargestellten Nitrokörper sind trotz der Anhäufung von Stickstoff im Molekül nicht explosiv; beim Erhitzen am Platinblech brennen sie gleichmäßig unter Ausstoßung grünlichweißer Dämpfe und Abscheidung von schwer verbrennbarem Kohlenstoff.

Wie zu erwarten, besitzen diese Nitroverbindungen Farbstoffcharakter, nicht alle jedoch ausgesprochenes Färbevermögen. Die Fähigkeit, sich mit oder ohne Hilfe von Beizen auf der Faser zu fixieren, kommt am meisten dem Trinitrokörper zu, der eine tiefrote und besonders lichtechte Farbennuance zu erzeugen im stande ist.

Die Nitrogruppe zeigt sich auch hier als bathochrom,[1] da sie eine Vertiefung im Farbenton mit sich bringt.

Die Fähigkeit, Kupferverbindungen zu bilden, mangelt allen Nitrophenylbiguaniden; da das nicht nitrierte Phenylbiguanid, gleichwie seine Amidoverbindung, diese nach H. Schiff[2] an bestimmte Komplexe (in unserem Falle $\underset{\displaystyle NH_2}{\overset{|}{C}}{=}NH$) gebundene Reaktion gibt, so kann für ihr Ausbleiben bei den Nitroverbindungen (nicht eine sterische Behinderung, sondern nur) die Gegenwart der stark elektronegativen Nitrogruppe als Ursache angesehen werden.

Anhangsweise soll erwähnt werden, daß durch elektrochemische Reduktion aus der Mononitroverbindung Amidophenylbiguanid isoliert wurde, für dessen Strukturformel sein Spaltungsprodukt sowie die Analyse spricht.

Das Studium dieser und anderer Amidophenylbiguanide, die bei der elektrolytischen Reduktion entstehen, nach verschiedenen Richtungen fortzusetzen, soll das Ziel einer weiteren Arbeit sein.

---

[1] Schütze, Zeitschrift für phys. Chemie, IX, 114 (1892).

[2] Annalen, *299*, 236 (1898).

## Experimenteller Teil.

Das zu den Versuchen benötigte Dicyandiamid wurde größtenteils aus Cyanamidnatrium gewonnen,[1] wobei sich folgendes Verfahren bewährte:

### Darstellung von Dicyandiamid aus Cyanamidnatrium.

In einem Literkolben, mit passendem Rückflußkühler versehen, wurden 150 *g* Ammonsulfat mit wenig Wasser zu einer dicken breiigen Masse verrührt und am Wasserbad erhitzt. Hierauf wurden 100 *g* fein gepulvertes Cyanamidnatrium in kleinen Portionen unter stetem Umschütteln zugesetzt. Bald zeigte sich die Abscheidung von gelbem öligen Cyanamid, welches sich nach etwa einstündigem Erwärmen und öfterem Umschütteln des Kolbeninhaltes zu Dicyandiamid polymerisierte, wobei das Ende der Reaktion durch Prüfung mit Silbernitrat leicht zu erkennen war. Nun wurde die breiige Masse mit 80prozentigem Alkohol im Soxhletapparat ausgelaugt und das gewonnene Dicyandiamid nötigenfalls aus Wasser umkristallisiert.

Die Ausbeute betrug 80 bis 90% der theoretisch möglichen; es ist dabei dem Umstande Rechnung getragen, daß das Ausgangsmaterial, wie durch die Analysen erwiesen ist, etwa 80% reines Cyanamidnatrium enthielt.

Aus dem Dicyandiamid wurde nach der Methode von Smolka-Friedreich[2] Phenylbiguanidchlorhydrat dargestellt.

### Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Phenylbiguanid.

Die substituierten Biguanide sind als relativ wasserstoffarme Körper leicht nitrierbar; doch entstehen bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf eine sirupartige, schwefelsaure Lösung von Phenylbiguanid außer den drei

[1] Ein Teil wurde dem Laboratorium von der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt vormals Rößler, Frankfurt a. M., zur Verfügung gestellt, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei. F. Emich.

[2] Monatshefte für Chemie, IX., 228 (1888).

Nitroverbindungen noch andere Nebenprodukte in geringer Menge; ihre Trennung von den Nitrokörpern wie auch die Isolierung dieser bereitete im Anfange der Untersuchung einige Schwierigkeit. Erst später stellte sich heraus (und damit hat diese Trennungsmethode völlig an Interesse verloren), daß bei geeigneter Nitrierung ausschließlich das Mononitroderivat gebildet wird, das nach und nach in die Di- und Trinitroverbindung übergeführt werden kann.

## I. Mononitrophenylbiguanid.

Darstellung des Sulfats. 10 *g* Phenylbiguanidchlorhydrat wurden mit 18 *cm³* konzentrierter Schwefelsäure bis zur vollständigen Lösung verrieben und der sirupartigen Masse 2·5 *cm³* rauchende Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1·51) in kleinen Portionen unter stetem Rühren zugesetzt, wobei die Temperatur 30 bis 40° betrug. Wurde die braungrüne Flüssigkeit hierauf in Wasser gegossen, so fiel beim unvollständigen Neutralisieren mit Lauge der Nitrokörper aus, der nach dem Auswaschen einige Male aus heißem Wasser, nötigenfalls unter Zusatz von einer Spur Schwefelsäure, umkristallisiert wurde.

Die Analysen der bei 105° getrockneten Substanz ergaben folgende Resultate:

0·7039 *g* Substanz gaben 0·3025 *g* $BaSO_4$.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $[C_8N_6H_{10}O_2]_2H_2SO_4$ | Gefunden |
|---|---|---|
| $SO_4$ ........ | 17·60 | 17·67 |

0·1872 *g* Substanz, mit Bleichromat verbrannt, gaben 52·0 *cm³* feuchten Stickstoff bei 16° und 729 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

| | Berechnet | Gefunden |
|---|---|---|
| N .......... | 30·99 | 30·92 |

Demnach ist der gefundene Körper das neutrale Sulfat des Mononitrophenylbiguanids und es kommt ihm die empirische Formel zu:

$$[C_8N_6H_{10}O_2]_2\,H_2SO_4.$$

Das Sulfat stellt weiße, haarförmige, oft verfilzte Nädelchen dar, oft fein verästelte Gebilde. Es ist in heißem Wasser wenig löslich, leichter auf Zusatz von etwas Säure. Aus der sauren Lösung wird die Verbindung durch Basen wieder ausgeschieden. Die Substanz schmilzt unscharf bei 254° und reagiert auf Lackmuspapier neutral.

Aus der Mutterlauge des Sulfats fiel die freie Base bei weiterem Zusatz von starker Lauge (unter guter Kühlung) als eigelber Körper aus, der nach dem Auswaschen mit Wasser aus kochendem Alkohol umkristallisiert wurde.

Kristallwasserbestimmung:

1·123 *g* exsikkatortrockene Substanz verloren, bei 105° getrocknet, 0·0874 *g* $H_2O$, entsprechend 7·78% Wasser, gegen 7·50% der Theorie (für ein Molekül Kristallwasser gerechnet).

Die Analyse der bei 105° getrockneten Substanz lieferte folgende Zahlen:

0·1104 *g* Substanz gaben 38·0 *cm*³ feuchten N bei 21° und 732 *mm* Druck.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_8N_6H_{10}O_2$ | Gefunden |
|---|---|---|
| N ............ | 37·88 | 37·96 |

Demnach kommt der exsikkatortrockenen Substanz die empirische Formel zu:

$$C_8N_6H_{10}O_2 + H_2O.$$

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab nach der Beckmannschen Siedemethode folgende Resultate:

| Substanz | Erhöhung | Konzentration | Gefundenes Molekulargewicht | Berechnetes Molekulargewicht |
|---|---|---|---|---|
| 23·46 *g* Alkohol, Siedepunkt 79·9°, $K = 11·5$ | | | | |
| 0·1742 *g* | 0·036 | 0·742 | 237 | 222 |
| 27·25 *g* Alkohol, Siedepunkt 79·9°, $K = 11·5$ | | | | |
| 0·1330 *g* | 0·026 | 0·488 | 216 | 222 |
| 0·2531 *g* | 0·050 | 0·928 | 213 | 222 |

In heißem Wasser ist die Base wenig löslich, leicht in Alkohol beim Kochen. Die Kristalle, die im kristallwasserhaltigen Zustande eine eigelbe Farbe zeigen, welche beim Trocknen auf 105° in eine gelborange übergeht, sind als prismatische Blättchen anzusprechen, welche wegen der mikrokristallinischen Struktur hinsichtlich ihrer Kristallform nicht näher bestimmt werden konnten; im Polarisationsapparat erwiesen sie sich als doppeltbrechend.[1] Die Substanz schmilzt bei 182° zu einer dunkelroten Flüssigkeit; ihre Reaktion auf Lackmus ist basisch. In kalter konzentrierter Kalilauge ist die Base auch beim längeren Stehen kaum löslich, was mit dem stark basischen Charakter zusammenhängen dürfte. Die alkoholische Lösung gibt mit Pikrinsäure einen gelben, scheinbar amorphen Niederschlag, der in der Wärme leicht löslich ist und beim Erkalten flockig ausfällt. Mit Silbernitrat ensteht ein hellgelber, flockiger Niederschlag, leicht löslich in Salpetersäure.

Spaltungsversuch. 2 *g* Mononitrophenylbiguanidsulfat wurden mit 100 $cm^3$ starker Kalilauge aufgeschlemmt und in einer Stahlbombe bei einer Temperatur von 125 bis 130° durch drei Stunden hindurch belassen. Die von den bläulich schimmernden, gelben Kristallen gesonderte Lösung wurde wiederholt mit Äther ausgeschüttelt; nach Vereinigung mit den zuerst erhaltenen Kristallen wurde ein Produkt gewonnen, aus dem sich nach der bekannten Methode[2] weder Ortho- noch Metanitranilin isolieren ließ. Es zeigte nach dem Umkristallisieren aus Benzol den Schmelzpunkt von 147° (Schmelzpunkt für *p*-Nitranilin 147°). Zur Amidoverbindung reduziert, ergab diese die für *p*-Diamine charakteristische Lauth'sche Farbreaktion, desgleichen die Indamin- und Indophenolreaktion.

Die mit Baryumhydroxyd wie mit verdünnter Schwefelsäure durchgeführten Spaltungsversuche führten zu denselben Resultaten.

---

[1] Herrn Prof. J. Rumpf, der die dargestellten Nitroverbindungen in kristallographischer Hinsicht zu beurteilen die Güte hatte, sei auch an dieser Stelle der Dank hiefür ausgesprochen.

[2] Annalen, *208*, 300 (1881).

Bei der Einwirkung von Mononitrophenylbiguanidsulfat auf Kalilauge bei höherer Temperatur findet also eine Abspaltung von *p*-Nitranilin statt und es tritt demnach bei der Nitrierung des Phenylbiguanids die Nitrogruppe in den aromatischen Kern, und zwar in die Parastellung zur Amidogruppe.

## II. Dinitrophenylbiguanid.

Darstellung des Sulfats. 10 *g* Mononitrophenylbiguanidsulfat wurden mit wenig konzentrierter Schwefelsäure bis zur völligen Lösung verrieben und 3 $cm^3$ rauchende Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1·51) in kleinen Portionen und stetem Rühren eingetragen. Die Temperatur wurde einige Zeit auf 75 bis 80° gehalten, wobei sich das Reaktionsgemisch tiefgelb färbte. Die Nitrierung konnte als beendet angesehen werden, wenn eine herausgenommene Probe, in ammoniakalisches Wasser gegossen, orangegelbe, seidenglänzende Nädelchen abschied, die sich darin teilweise mit blutroter Farbe lösten; das Nitriergemisch wurde alsdann in Wasser gegossen und der ausgefallene Nitrokörper einige Male aus kochendem schwefelsäurehaltigen Wasser umkristallisiert.

Selbstredend ist zur Darstellung des Dinitrokörpers eine nur intermediäre Bildung des Mononitrokörpers nötig, so daß dieser weiterhin nicht besonders isoliert zu werden braucht.

Die Analysen lieferten folgende Zahlen:

0·7408 *g* Substanz gaben 0·2674 *g* $BaSO_4$.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $[C_8N_7H_9O_4]_2H_2SO_4$ | Gefunden |
|---|---|---|
| $SO_4$ ........ | 15·17 | 14·86 |

0·1620 *g* Substanz, mit Bleichromat verbrannt, gaben 45·4 $cm^3$ feuchten N, bei 20° und 733 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

| | Berechnet | Gefunden |
|---|---|---|
| N .......... | 31·01 | 31·11 |

Demnach ist der gefundene Körper das neutrale Sulfat des Dinitrophenylbiguanids und kommt ihm die empirische Formel zu:

$$[C_8N_7H_9O_4]_2 H_2SO_4.$$

Der Dinitrokörper zeigt unterm Mikroskop hellgelbe, breite Nadeln, die häufig übereinander gelagert sind. Sein Schmelzpunkt liegt bei 234°; er reagiert auf Lackmus neutral.

Die freie Base fiel auf Zusatz von Ammoniak zu der wässerigen Lösung des Sulfats als orangegelbe, verfilzte Kristallmasse in der Kälte aus; sie wurde mehrmals aus viel heißem Wasser umkristallisiert.

Die Analysen der bei 105° getrockneten Substanz lieferten folgende Zahlen:

0·2203 *g* Substanz gaben 74·8 $cm^3$ feuchten N bei 24° und 733 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_8N_7H_9O_4$ | Gefunden |
|---|---|---|
| N ............. | 36·75 | 36·87 |

0·2096 *g* Substanz, mit $PbCrO_4 + K_2Cr_2O_7$ verbrannt, gaben 0·2753 *g* $CO_2$ und 0·066 *g* $H_2O$.
0·2198 *g* Substanz gaben 0·0734 *g* $H_2O$.

In 100 Teilen:

| | Berechnet | Gefunden |
|---|---|---|
| C .......... | 35·92 | 35·81 |
| H .......... | 3·40 | 3·52 / 3·71 |

Die Molekulargewichtsbestimmung, nach der Beckmann'schen Siedemethode ausgeführt, ergab folgende Resultate:

| Substanz | Erhöhung | Konzentration | Gefundenes Molekulargewicht | Berechnetes Molekulargewicht |
|---|---|---|---|---|
| 27·25 *g* Alkohol, Siedepunkt 79·9°, $K = 11·5$ | | | | |
| 0·1604 *g* | 0·024 | 0·588 | 282 | 267 |
| 0·0860 *g* | 0·013 | 0·315 | 278 | 267 |

Es kommt demnach der Base die empirische Formel zu:

$$C_8N_7H_9O_4.$$

Die Base stellt orangegelbe, nadelförmige Kriställchen dar, die sich im Polarisationsapparat als doppeltbrechend erwiesen; sie sind leicht in Alkohol und Äther sowie in ammoniakalischem heißen Wasser löslich.

Die orangegelbe alkoholische Lösung geht auf Zusatz von einigen Tropfen Lauge in eine tiefrote Flüssigkeit über. Bei 193° schmilzt der Dinitrokörper zu einer dunkelroten Flüssigkeit; auf Lackmus reagiert er schwach basisch.

Aus der alkoholischen Lösung der Base wird auf Zusatz von konzentrierter Oxalsäure das hellgelbe Oxalat gefällt; breite Nädelchen, oft drusig angeordnet, in Wasser, Alkohol und Äther kaum löslich.

Mit Pikrinsäure fällt ein hellgelber Niederschlag aus, der aus büscheligen Aggregaten besteht und leicht löslich in heißem Wasser ist; auf Zusatz von Silbernitrat zeigt sich ein gelber, scheinbar amorpher Niederschlag, der, in der Wärme unlöslich, leicht von Salpetersäure gelöst wird.

Spaltungsversuch. 2 *g* Dinitrophenylbiguanidsulfat wurden mit verdünnter Schwefelsäure (40 : 100) in der Bombe bei einer Temperatur von 160 bis 170° durch 3 Stunden erhitzt; nach dem Eingießen des Rohrinhaltes in Wasser wurde ein hellgelber kristallinischer Niederschlag erhalten, der nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt von 181 bis 182° zeigte.

Das nach der Angabe von Rudnew[1] aus seiner Acetylverbindung dargestellte (2-4)-Dinitroanilin erwies sich hinsichtlich äußerem Habitus und sonstigen Eigenschaften als ident mit dem erhaltenen Spaltungsprodukte; es zeigte auch nach mehrmaligem Umkristallisieren den konstanten Schmelzpunkt von 180 bis 181°[2] (Rudnew gibt 175° an).

Spaltungsprodukt sowie das dargestellte (2-4)-Dinitroanilin zu Triamidobenzol reduziert, ergaben in Anwesenheit

---

[1] Zeitschrift für Chemie, XIV, 202 (1871).

[2] Berl. Ber., XII, 1345 (1879).

oxydierender Agenzien in der Wärme den für (1-2-4)-Triamidobenzol charakteristischen rotbraunen Farbstoff (Eurhodinreaktion).[1]

Bei der Zersetzung von Dinitrophenylbiguanidsulfat mit verdünnter Schwefelsäure bei höherer Temperatur findet eine Abspaltung von unsymmetrischem Dinitranilin statt und es hat demnach bei weiterer Nitrierung des Mononitrophenylbiguanids die eintretende Nitrogruppe zur vorhandenen die Metastellung eingenommen.

## III. Trinitrophenylbiguanid.

Darstellung des Sulfats. 10 *g* Dinitrophenylbiguanidsulfat wurden mit wenig konzentrierter Schwefelsäure verrieben und 4 $cm^3$ rauchende Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1·51) in kleinen Portionen eingetragen; dabei wurde die Temperatur zwischen 105 bis 110° gehalten. Das Ende der Reaktion konnte an der ins Orange spielenden Färbung des Nitriergemisches erkannt werden; eine Probe, in Wasser gegossen, zeigte an der Oberfläche der Flüssigkeit seidenglänzende, tiefgelbe Schüppchen. Mit schwach ammoniakalischem Wasser aufgekocht, erschien ein roter Körper mit goldigem Oberflächenschimmer. Auf Zusatz von verdünnter Essigsäure blieb er unverändert.

Der aus dem Nitriergemisch gewonnene Nitrokörper wurde aus heißem, schwefelsäurehaltigem Wasser mehrmals umkristallisiert, am Filtrierpapier abgepreßt und im Exsikkator getrocknet.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0·6550 *g* Substanz gaben 0·2085 *g* $BaSO_4$.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $[C_8N_8H_8O_6]_2H_2SO_4$ | Gefunden |
|---|---|---|
| $SO_4$ ........ | 13·28 | 13·09 |

[1] Berl. Ber., XXII, 856 (1889).

Demnach ist der gefundene Körper das neutrale Sulfat des Trinitrophenylbiguanids und kommt ihm die empirische Formel zu:

$$[C_8N_8H_8O_6]_2 H_2SO_4.$$

Der Körper zeigt schon beim Stehen an der Luft Neigung, in die freie Base überzugehen.

Unter dem Mikroskop zeigt das Sulfat breite, unregelmäßige Blättchen von tiefgelber Farbe. Beim Kochen mit Wasser oder Alkohol spaltet es die freie Base vollends ab; es reagiert auf Lackmus sauer; sein Schmelzpunkt liegt über 270°.

Die freie Base fiel aus der Lösung des Sulfats beim Kochen mit einer Spur Ammoniak aus; sie wurde mit heißem Wasser ausgewaschen, bis dieses klar ablief. Bei unvollkommener Nitrierung kann die Base durch Zusatz von verdünnter Essigsäure und nach ihrer Isolierung durch Auslaugen mit Äther und Alkohol im Soxhletapparat frei von beigemengten Verunreinigungen erhalten werden. Zum öfteren genügt hiefür ein Lösen der Base in konzentrierter Essigsäure und nachherige fraktionierte Fällung mit Ammoniak.

Die Analysen der bei 105° getrockneten Substanz lieferten folgende Zahlen:

0·1611 *g* Substanz, mit $PbCrO_4$ verbrannt, gaben 52·7 *cm*$^3$ feuchten N bei 22° und 739 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $(C_8N_8H_8O_6)$ | Gefunden |
|---|---|---|
| N ............ | 35·95 | 36·08 |

0·2021 *g* Substanz, mit $PbCrO_4+K_2Cr_2O_7$ verbrannt, gaben 0·2265 *g* $CO_2$ und 0·0539 *g* $H_2O$.

In 100 Teilen:

| | Berechnet | Gefunden |
|---|---|---|
| C .......... | 30·72 | 30·56 |
| H .......... | 2·59 | 2·96 |

Die Molekulargewichtsbestimmung, nach der Beckmann'schen Siedemethode ausgeführt, ergab folgende Resultate:

| Substanz | Erhöhung | Konzentration | Gefundenes | Berechnetes |
|---|---|---|---|---|
| | | | Molekulargewicht | |
| **20·70 *g* Eisessig, Siedepunkt 118°, *K* = 33** [1] | | | | |
| 0·1323 *g* | 0·070 | 0·638 | 301 | 312 |
| 0·2876 *g* | 0·155 | 1·389 | 296 | 312 |
| **37·08 *g* Eisessig, Siedepunkt 118°, *K* = 33** | | | | |
| 0·1436 *g* | 0·042 | 0·387 | 304 | 312 |
| 0·1675 *g* | 0·050 | 0·451 | 298 | 312 |

Demnach kommt der Base die empirische Formel zu:

$$C_8N_8H_8O_6.$$

Die Base ist in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Petroläther sowie verdünnten Säuren kaum löslich, wenig in Aceton, löslich in konzentrierten Mineralsäuren sowie Eisessig, leichter bei Zusatz einer Spur von Natriumcarbonat; löslich in kochendem Anilin und Phenol. In verdünnten Mineralsäuren bei Gegenwart von Phenol ist die Base leicht löslich, durch Ammoniak wieder fällbar; von starker Lauge wird sie mit orangeroter Farbe aufgenommen.

Die mikroskopischen Kristalle haben den Habitus kurzer Blättchen, die sich scheinbar öfter in Zwillingsstellung befinden und als doppeltbrechend erweisen. Sie zeigen im auffallenden Lichte goldig glänzenden Oberflächenschimmer, im durchfallenden Lichte erscheinen sie rötlichviolett gefärbt.

Die Base ist sehr hygroskopisch; die exsikkatortrockene Substanz gibt beim Trocknen auf 105° 2·55% ihres Gewichtes an Wasser ab; bei 239° (unscharf) schmilzt sie zu einer braunen Flüssigkeit.

---

[1] Die molekulare Siedepunktserhöhung für Eisessig wurde für unseren Fall durch Versuche mit Mononitrophenylbiguanid (Molekulargewicht bekannt) und (2-4-6)-Trinitranilin (Schmelzpunkt 186°) festgestellt und nach der Formel $K = \frac{0·02 . T^2}{\omega}$ mit rund 33 berechnet.

Die Spaltung des Trinitrophenylbiguanidsulfats wurde mittels verdünnter Schwefelsäure in der schon oben angegebenen Art bewirkt. Aus der Reaktionsmasse konnte ein kristallinischer, bläulich schimmernder Körper isoliert werden, der, aus Eisessig umkristallisiert, den Schmelzpunkt von 186° zeigte.

Das aus Pikrylchlorid nach der Vorschrift von Pisani[1] dargestellte Pikramid, das entgegen seiner Angabe in viel heißem Wasser merklich löslich war, erwies sich mit dem Spaltungsprodukt als ident. Zur weiteren Kennzeichnung wurden beide Körper nach den Angaben Hepp's[2] in Triamidophenolchlorhydrat übergeführt, welches isoliert gewöhnlichem Leitungswasser eine blaue Farbe erteilte. Somit ist das Spaltungsprodukt von Trinitrophenylbiguanid als (2-4-6)-Trinitroanilin anzusprechen.

Bei der Einwirkung von Trinitrophenylbiguanidsulfat und verdünnter Schwefelsäure bei höherer Temperatur findet eine Abspaltung von (2-4-6)-Trinitroanilin statt und es hat demnach bei weiterer Nitrierung des Dinitrophenylbiguanidsulfats die eintretende Nitrogruppe zu den beiden vorhandenen die Metastellung eingenommen.

---

## Anhang.

### IV. Amidophenylbiguanid.

Die elektrolytische Reduktion von Mononitrophenylbiguanidsulfat gelang in schwefelsaurer Lösung bei Anwendung einer Bleikathode, wobei anlehnend an die Versuche von Häussermann[3] folgendermaßen verfahren wurde:

5 *g* Mononitrophenylbiguanidsulfat wurden mit Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1·2 und Alkohol in den

[1] Compt. rend., XXXIX, 852.

[2] Annalen, *215*, 350 (1882).

[3] Moeller, Die elektrochemische Reduktion der Nitroderivate. Halle a. S., 1893.



Kathodenraum gebracht (spezifisches Gewicht der Schwefelsäure im Anodenraum 1·1). Die Temperatur war 50 bis 60°; die Konzentration des Gemisches wurde durch einen Rückflußkühler konstant gehalten. Stromstärke 3 bis 3·5 Ampère auf 100 *cm*² Kathodenoberfläche, *E* = 1 Volt.

Es zeigte sich nach einiger Zeit Rötung der elektrolysierten Flüssigkeit, vielleicht durch intermediäre Bildung eines Azokörpers hervorgerufen, später schieden sich feine weiße Kristallnädelchen aus, die aus Alkohol umkristallisiert wurden.

Bei Verwendung einer Zinkkathode in salzsaurer Lösung unter sonst gleichen Bedingungen war ebenfalls eine Kristallabscheidung bemerkbar; die Elektrolyse wurde fortgesetzt, bis Kalilauge keine Gelbfärbung mehr lieferte und die Probe mit $CuSO_4$ und Lauge einen violetten Niederschlag ergab.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0·1371 *g* Substanz gaben 41·9 *cm*³ feuchten N bei 16° und 740 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $(C_8N_6H_{12})_2H_2SO_4$ | Gefunden |
|---|---|---|
| N .......... | 34·85 | 34·64 |

Demnach ist der gefundene Körper das neutrale Sulfat des Amidophenylbiguanids und kommt ihm die empirische Formel zu:

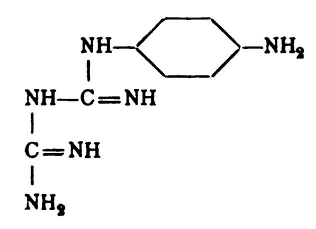
$$(C_8N_6H_{12})_2 H_2SO_4.$$

Die Kristalle, weiße breite Nädelchen, öfter prismatische Blättchen, sind in Wasser und Alkohol leicht löslich und geben mit Kupfersulfat und Lauge die aus feinen, fächerförmig angeordneten Nadeln bestehende, rosenrote Kupferverbindung. Auf Zusatz von Goldchlorid zur Amidoverbindung erhält man anscheinend kolloidale Goldlösungen, mit einem Überschuß von Goldchlorid nimmt die Flüssigkeit eine intensiv grüne Färbung an.

Mit ammoniakalischer Silberlösung erhält man in der Wärme einen Silberspiegel. Auf Fehling'sche Lösung reagiert der Amidokörper nicht.

Spaltungsversuch. Behufs weiterer Aufklärung der Konstitution wurde die Verbindung mit Schwefelsäure (33:100) in der Bombe durch 4 Stunden auf 170° erhitzt. Die aus der schwefelsauren Lösung mittels Lauge und Äther isolierten Kristalle zeigten den Schmelzpunkt von 144° (Schmelzpunkt für *p*-Phenylendiamin 144°) und gaben die andernorts erwähnten charakteristischen Farbreaktionen auf *p*-Phenylendiamin.

Demnach wird bei der elektrolytischen Reduktion von Mononitrophenylbiguanidsulfat Amidophenylbiguanid gebildet, dem nachstehende Konstitutionsformel zukommt:



# Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren.

## XIII. Abhandlung:

## Über Estersäuren 4-substituierter Phtalsäuren

von

**Rud. Wegscheider,** k. M. k. Akad., und **Erich Bondi.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Mit 2 Textfiguren.)

**Vorgelegt in der Sitzung am 23. Juni 1905.**

## Einleitung.[1]

Bei der Veresterung der 4-Nitrophtalsäure[2] und der 4-Oxyphtalsäure[3] nach verschiedenen Methoden wurde nur je eine Methylestersäure erhalten. Selbstverständlich konnten daneben auch die isomeren Estersäuren entstanden sein, nur nicht reichlich genug, um bei den angewendeten Mengen und Arbeitsmethoden ihre Isolierung zu ermöglichen. Aber auch wenn man sich dies vor Augen hält, bleibt das Verhalten der genannten Säuren auffällig, da es bei unsymmetrischen Dicarbonsäuren gewöhnlich möglich ist, durch Wahl geeigneter Veresterungsmethoden die eine oder die andere isomere Estersäure als Hauptprodukt zu erhalten. Weitere Versuche über diesen Gegenstand waren daher von Interesse.

---

[1] Von Rud. Wegscheider.

[2] Wegscheider und Lipschitz, Monatshefte für Chemie, *21*, 801 [1900].

[3] Wegscheider und Piesen, Monatshefte für Chemie, *23*, 393 [1902].

Insbesondere war die Untersuchung der Äthylestersäuren der 4-Nitrophtalsäure wünschenswert. Denn Miller[1] sowie Bogert und Boroschek[2] nehmen an, daß die Einwirkung von Chlorwasserstoff und Äthylalkohol auf 4-Nitrophtalsäure einerseits, von Äthylalkohol auf 4-Nitrophtalsäureanhydrid andrerseits verschiedene Äthylestersäuren geben. Rein haben sie allerdings die zweite Estersäure nicht erhalten. Hiernach würde die Veresterung in der Methyl- und Äthylreihe wesentlich verschieden verlaufen. Bogert und Boroschek haben in der Tat nicht versäumt, darauf hinzuweisen, daß ihre Ergebnisse von den von mir und Lipschitz erhaltenen ziemlich verschieden (rather at variance) sind.

Es war aber auch wünschenswert, weitere Versuche über die Konstitution der Estersäuren zu machen, insbesondere auch darum, weil die Konstitution der bekannten 4-Oxyphtalmethylestersäure nur aus ihrer elektrischen Leitfähigkeit erschlossen wurde.[3] Solche Schlüsse sind nicht völlig beweisend, so lange nicht nachgewiesen ist, daß auch die isomere Estersäure eine normale Leitfähigkeit zeigt. Es sollte daher die isomere 4-Oxyphtalmethylestersäure dargestellt werden. Diese hatte auch darum Interesse, weil Kahn,[4] wenn auch mit allem Vorbehalt, die Vermutung ausgesprochen hatte, daß aus der 4-Nitro- und der 4-Oxyphtalsäure darum immer dieselbe Estersäure entstehe, weil infolge von Alkylwanderung die Reaktion immer bis zur beständigeren Estersäure fortschreite. Bei der 4-Nitrophtalsäure hat sich diese Vermutung nicht bewährt, denn die isomere 4-Nitrophtalmethylestersäure konnte dargestellt werden[5] und erwies sich als ein recht beständiger Stoff. Die im folgenden mitgeteilten Beobachtungen des Herrn Bondi zeigen, daß die Kahn'sche Vermutung auch bei der 4-Oxyphtalsäure nicht zutrifft.

---

[1] Liebig's Annalen, *208*, 234 [1881].

[2] J. of the american chem. soc., *23*, 754 [1901].

[3] Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *23*, 357 [1902].

[4] Berichte der Deutschen chem. Ges., *35*, 3883 [1902].

[5] Wegscheider und v. Kušy, Monatshefte für Chemie, *24*, 805, 825 [1903].

Die übrigen Hauptergebnisse der von Herrn Bondi ausgeführten Versuche sind im folgenden nebst den daraus folgenden Schlüssen zusammengestellt.

### α. 4-Nitrophtalsäure.

Die Annahme von Miller sowie Bogert und Boroschek, daß die Hauptprodukte der Veresterung der Säure mit Äthylalkohol und Chlorwasserstoff und der Einwirkung von Äthylalkohol auf das Anhydrid verschiedene Estersäuren seien, hat sich als unzutreffend herausgestellt. Das Hauptprodukt ist bei beiden Reaktionen die bereits von Miller dargestellte, bei 127 bis 128° schmelzende Estersäure. Nur konnte bei der Veresterung des Anhydrids die Bildung der zweiten Estersäure (Schmelzpunkt 137°) in kleiner Menge nachgewiesen, bei der Veresterung der Säure mit Chlorwasserstoff dagegen höchstens wahrscheinlich gemacht werden. Die Einwirkung von Methylalkohol auf das Anhydrid verläuft nur insoferne von der des Äthylalkohols etwas verschieden, als in der Methylreihe sicher keine erheblichen Mengen der zweiten Estersäure gebildet werden.

Die zweite Äthylestersäure von Bogert und Boroschek, deren Schmelzpunkt zu 141 bis 150° angegeben wird, war keine einheitliche Substanz.

Die Konstitution der bei der Veresterung der 4-Nitrophtalsäure entstehenden Methylestersäure (Schmelzpunkt 129°), die aus der Leitfähigkeit nicht erschlossen werden konnte,[1] ist bereits durch die Darstellung der isomeren Methylestersäure (Schmelzpunkt 140 bis 142°) aus 5-Nitro-2-Aldehydobenzoesäure durch v. Kušy gegeben; die bei 129° schmelzende Estersäure ist die 4-Nitrophtal-1-Methylestersäure, die bei 140° bis 142° schmelzende die 2-Methylestersäure. Der gleiche Weg wurde zur Konstitutionsermittlung der Äthylestersäuren eingeschlagen.

Die 5-Nitro-2-Aldehydobenzoesäure gibt einen Äthyl-ψ-Ester vom Schmelzpunkt 95° und einen wahren Äthylester vom Schmelzpunkt 71 bis 72°. Der letztere ließ sich zur neuen,

[1] Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *23*, 359 [1902].

bei 137° schmelzenden 4-Nitrophtal-2-Äthylestersäure oxydieren. Demgemäß ist die bei 127 bis 128° schmelzende, bei der Veresterung der 4-Nitrophtalsäure entstehende Äthylestersäure geradeso wie die analoge Methylestersäure als 1-Methylestersäure aufzufassen.

Somit verläuft die Veresterung der 4-Nitrophtalsäure in der Methyl- und Äthylreihe (abgesehen von kleinen Unterschieden in den Mengenverhältnissen der gebildeten Estersäuren) gleichartig.

Leitfähigkeitsmessungen an den beiden Äthylestersäuren wird Herr mag. pharm. Paul **Lux** demnächst mitteilen. Die aus den Messungen folgenden Affinitätskonstanten sind nachstehend mit den berechneten[1] zusammengestellt:

| | Gef. | Ber. |
|---|---|---|
| 4-Nitrophtal-2-Äthylestersäure (Schmelzp. 137°): | 0·52 | 0·36 |
| 4-Nitrophtal-1-Äthylestersäure (Schmelzp. 127°): | 0·305 | 0·317 |

Die Reihenfolge der Affinitätskonstanten ist die nach der Konstitution zu erwartende. Die Übereinstimmung zwischen dem gefundenen und dem berechneten Wert ist nur bei der 1-Äthylestersäure sehr gut; bei der 2-Säure ist der berechnete Wert um ein Drittel zu klein. Bemerkenswert ist noch, daß die Affinitätskonstante der 1-Methylestersäure (0·46[2]) wesentlich größer ist als die der entsprechenden 1-Äthylestersäure (0·305) und demgemäß auch abweichend von letzterer mit dem berechneten Wert (0·38[3]) nicht besonders gut übereinstimmt.

Nach der von mir vorgeschlagenen Benennungsweise[4] ist die 2-Äthylestersäure (und daher wahrscheinlich auch die analoge Methylestersäure) als *b*-Estersäure, die 1-Äthylestersäure als *a*-Estersäure zu bezeichnen.

Die von mir gegebenen Regeln lassen bei der Einwirkung von Alkoholen auf Säureanhydride sowie von Alkyljodiden

[1] Vergl. Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *23*, 289 [1902].

[2] Ebenda, *23*, 323 [1902].

[3] Ebenda, *23*, 359 [1902].

[4] Berichte der Deutschen chem. Ges., *35*, 4330 [1902].

auf saure Salze die Bildung der *a*-Estersäure als Hauptprodukt erwarten. Es läßt sich nunmehr sagen, daß die 4-Nitrophtalsäure sich der Erwartung gemäß verhält, da sie nach den bereits erwähnten Versuchen von Lipschitz sowie den hier mitzuteilenden von Bondi bei diesen Reaktionen die 1-Estersäuren gibt.

Daß die Bildung der gleichen Estersäure als Hauptprodukt bei der Veresterung der 4-Nitrophtalsäure mit Alkoholen und bei der Verseifung des Neutralesters eine Anomalie ist, wurde bereits hervorgehoben.[1] Nachdem nunmehr die Konstitution der Estersäuren ermittelt ist, muß angenommen werden, daß die Veresterung der Säure mit Alkohol jene Reaktion ist, die abnorm verläuft. Denn, wie a. a. O. bereits bemerkt wurde, zeigen die Beobachtungen von H. Goldschmidt, daß in den Nitrobenzoesäuren die Nitrogruppe von der *p*-Stellung aus die Veresterung der Säure mit Alkohol stärker hemmt als von der *m*-Stellung. Demgemäß wäre bei der Einwirkung von Alkoholen auf die 4-Nitrophtalsäure die Bildung der 2-Estersäuren als Hauptprodukt zu erwarten, während in der Tat die 1-Estersäuren erhalten wurden. Da der Einfluß der *m*- und der *p*-ständigen Nitrogruppe sich bei den Nitrobenzoesäuren nur wenig unterscheidet, muß, wie in anderen Fällen,[2] auch bei der Einwirkung von Alkoholen auf 4-Nitrophtalsäure angenommen werden, daß ein zweiter Konstitutionseinfluß die in den Nitrobenzoesäuren auftretende Wirkung der Nitrogruppe überdeckt. Die Veresterung der 4-Nitrophtalsäure bildet den ersten Fall eines anormalen Reaktionsverlaufes bei der Veresterung mit Alkohol und Chlorwasserstoff.

### β. 4-Oxyphtalsäure.

Nach den Versuchen von v. Kušy ist die bei der Veresterung der 4-Nitrophtalsäure entstehende Methylestersäure die 1-Estersäure. Die Leitfähigkeit der durch Veresterung der

---

1 Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *21*, 810 [1900].

2 Vergl. Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *24*, 918 [1903].

4-Oxyphtalsäure erhaltenen Estersäure machte es wahrscheinlich, daß sie die 2-Methylestersäure ist. Es war daher zu erwarten, daß aus der 4-Nitrophtalmethylestersäure vom Schmelzpunkt 129° durch Reduktion und Diazotierung die zweite, bisher unbekannte 4-Oxyphtalmethylestersäure zu erhalten sein werde. Diese Erwartung hat sich in der Tat erfüllt; es wurde die bisher unbekannte 4-Aminophtal-1-Methylestersäure und daraus die 4-Oxyphtal-1-Methylestersäure erhalten, welche sich als von der bisher bekannten verschieden erwies; daher ist die durch Veresterung der 4-Oxyphtalsäure erhaltene Estersäure wirklich die 2-Estersäure.

Hiedurch wird bewiesen, daß der Einfluß der Nitrogruppe und der Hydroxylgruppe auf die Veresterung der 4-substituierten Phtalsäuren wesentlich verschieden ist. Bei allen untersuchten Veresterungsreaktionen begünstigt die Nitrogruppe die Veresterung des zu ihr *p*-ständigen Carboxyls, die Hydroxylgruppe dagegen die des *m*-ständigen. Bei der Veresterung mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff weicht also die Wirkung der Nitrogruppe in der 4-Nitrophtalsäure von der in den Nitrobenzoesäuren auftretenden ab, wie im vorhergehenden ausgeführt wurde, während der Einfluß der Hydroxylgruppe in der 4-Oxyphtalsäure und in den Oxybenzoesäuren gleichartig ist. Letzteres habe ich bereits bei einer früheren Gelegenheit[1] dargelegt und habe dem dort über die Veresterung der 4-Oxyphtalsäure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff sowie über die Halbverseifung ihres Neutralesters Gesagten nichts hinzuzufügen.

Ein sehr unerwartetes Ergebnis hat die Bestimmung der Leitfähigkeit der 4-Oxyphtal-1-Methylestersäure ergeben. Die Affinitätskonstante der 2-Estersäure war zu 0·0205 gefunden worden,[2] ein Wert, der sich dem nach der Formel zu erwartenden[3] (0·032) immerhin einigermaßen annähert. Für die 1-Estersäure war 0·096 zu erwarten; Herr Paul Lux hat aber 0·0154 gefunden.[4] Daher ist auch die Beziehung, die in der Regel

[1] Monatshefte für Chemie, *23*, 395 [1902].

[2] Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *23*, 324 [1902].

[3] Ebenda, *23*, 358 [1902].

[4] Die Beobachtungen werden später mitgeteilt.

zwischen den Affinitätskonstanten der Dicarbonsäuren und ihrer Estersäuren besteht,[1] bei der 4-Oxyphtalsäure auch nicht annähernd erfüllt; das Verhältnis zwischen der Summe der Konstanten der Estersäuren und der Konstante der freien Säure (0·120[2]) liegt nicht in der Nähe von Eins, sondern beträgt 0·30.

Es liegt also eine auffällige Abweichung von den Regelmäßigkeiten vor, die sonst bei den Affinitätskonstanten zu beobachten sind. Da die Konstitution der 4-Oxyphtalestersäure insolange als feststehend betrachtet werden muß, als nicht Bedenken gegen die gegenwärtig angenommenen Formeln der *o*-Aldehydcarbonsäureester auftauchen, darf diese Abweichung vielleicht in folgender Weise gedeutet werden.

Die Affinitätskonstante der Nitroopiansäure macht die Annahme sehr wahrscheinlich, daß sie in wässeriger Lösung keine Carbonsäure, sondern ein Oxylakton ist.[3] Auf Grund dieses Umstandes ist es wohl zulässig, auch bei *o*-Dicarbonsäuren und ihren Estersäuren das Auftreten einer tautomeren Form in Betracht zu ziehen, wenn ihre Affinitätskonstanten erheblich zu klein sind. Demgemäß wäre anzunehmen, daß die 4-Oxyphtal-1-Methylestersäure in wässeriger Lösung zu einem nicht unerheblichen Teil als

$$C_6H_3(OH)\langle\begin{matrix} CO \\ C(OH)(OCH_3) \end{matrix}\rangle O$$

vorhanden ist. Bei der 2-Methylestersäure wäre das in viel geringerem Maße der Fall; bei der freien 4-Oxyphtalsäure, deren Affinitätskonstante mit der berechneten gut stimmt,[4] wäre das Auftreten der tautomeren Dioxylaktonform nicht in erheb-

---

1 Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *16*, 155 [1895]; *23*, 346 [1902].

2 Ebenda, *23*, 324 [1902].

3 Wegscheider, Berichte der Deutschen chem. Ges., *36*, 1541 [1903].

4 Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *23*, 310 [1902].

lichem Maß anzunehmen, wenigstens so lange nicht, als man nicht auch für die Phtalsäure die gleiche Annahme macht.[1]

Nur nebenbei sei erwähnt, daß für die 4-Oxyphtal-1-Methylestersäure noch eine zweite tautomere Form in Betracht gezogen werden könnte, nämlich

```
        C—CO2CH3
   CH //  \\ C—CO2H
     ||    |
   CH \\  / CH2
        CO
```

Es wäre das eine Übertragung des von Herzig und Zeisel[2] an mehrwertigen Phenolen in alkalischer Lösung nachgewiesenen Bindungswechsels auf die Oxysäuren in wässeriger Lösung.

Allerdings ist es zweifelhaft, ob diese Formel die niedrige Affinitätskonstante der 1-Estersäure erklären kann. Die Bildung eines hydrierten Benzolringes muß wohl die Konstante herabdrücken,[3] aber andrerseits dürfte die Carbonylgruppe in $\gamma$-Stellung stärker negativierend wirken[4] als die phenolische Hyroxylgruppe in *m*-Stellung.[5] Es ist somit vorläufig die Annahme der Dioxylaktonätherform wahrscheinlicher.

Hält man diese Auffassung für zulässig, so wäre in der 4-Oxyphtal-1-Methylestersäure trotz ihrer kleineren Affinitätskonstante das stärkere Carboxyl unverestert, in der bei der

---

[1] Durch diese Annahme würde der Faktor für den Einfluß *o*-ständigen Carboxyls auf die Affinitätskonstanten (Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *23*, 303 [1902]) eine Erhöhung erfahren. Dann würde die auffällig hohe (ebendort, p. 313) Affinitätskonstante der *m*-Hemipinsäure so gedeutet werden können, daß bei dieser Säure die tautomere Dioxylaktonform in viel geringerem Maß auftritt als bei der Phtalsäure.

[2] Monatshefte für Chemie, *9*, 217 [1888] u. s. w.

[3] Vergl. Bethmann, Zeitschr. für phys. Chemie, *5*, 399 [1890]; Bader, ebendort, *6*, 311 [1890]; Smith, ebendort, *25*, 208 [1898]; Collan, Liebig's Ann., *271*, 237 [1892]; Lumsden, Chem. Zentr., 1905, I, 670.

[4] Vergl. Lävulinsäure und Valeriansäure bei Ostwald, Zeitschr. für physik. Chemie, *3*, 175, 193 [1889].

[5] Ostwald, Zeitschr. für physik. Chemie, *3*, 247 [1889].

Veresterung der 4-Oxyphtalsäure erhaltenen isomeren Estersäure das stärkere Carboxyl verestert. In diesem Falle könnte die früher gegebene Besprechung der Veresterung der 4-Oxyphtalsäure[1] durchaus aufrecht erhalten werden, soweit nicht etwa die experimentellen Befunde noch einer Ergänzung bedürfen. Denn aus den nunmehr bekannten Eigenschaften der 1-Estersäure ergibt sich, daß sie leicht übersehen, beziehungsweise als unreine 2-Estersäure betrachtet werden konnte.

Die hier besprochene Auffassung läuft auf die Annahme hinaus, daß die Stärke der Carboxyle nach den für den Einfluß substituierender Gruppen geltenden Regelmäßigkeiten zu beurteilen ist und nicht nach den experimentell an den Estersäuren gefundenen, von diesen Regeln abweichenden Werten der Affinitätskonstanten,[2] die dann als durch tautomere Umwandlungen gestört zu betrachten sind.

Stellt man sich dagegen auf den rein empirischen Standpunkt, daß jenes Carboxyl als das schwächere zu betrachten ist, welches in der Estersäure mit der kleineren Affinitätskonstante unverestert ist, so würde die 4-Oxyphtalsäure bei der Veresterung ihres Anhydrids und bei der Esterbildung aus dem sauren Kalisalz eine Ausnahme von den von mir aufgestellten Regeln bilden, wenn aus den vorliegenden Versuchen überhaupt ein Schluß gezogen werden darf. Ich glaube aber die Annahme einer Tautomerie vorziehen zu müssen; denn sie stellt nicht nur die Übereinstimmung mit den Veresterungsregeln her, sondern macht auch die vom rein empirischen Standpunkt aus anormalen Werte der Affinitätskonstanten begreiflich.

## Versuche.[3]

### I. Veresterung der 4-Nitrophtalsäure mit Äthylalkohol.

Die zu den folgenden Versuchen verwendete 4-Nitrophtalsäure wurde nach Miller[4] dargestellt.

---

[1] Wegscheider und Piesen, Monatshefte für Chemie, *23*, 393 [1902].

[2] Vergl. Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *18*, 432 [1897]. Für die Papaverinsäure ist diese Auffassung allerdings entbehrlich geworden (Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *23*, 334, 391 [1902]).

[3] Von Erich Bondi.

[4] Liebig's Ann., *208*, 225 [1881].

### A. Veresterung von 4-Nitrophtalsäureanhydrid mit Äthylalkohol.

5 *g* Säureanhydrid, das nach Miller's[1] Angaben hergestellt wurde, wurden in 60 *cm*³ absolutem Äthylalkohol in der Kälte gelöst und der Alkohol über Nacht bei Zimmertemperatur verdunsten gelassen. Der zurückbleibende weiße Kuchen zeigte einen Schmelzpunkt von 97 bis 102° und enthielt, wie eine Kristallwasserbestimmung durch Trocknen im Vakuum und bei 100° zeigte, kein Kristallwasser.

Eine Äthoxylbestimmung ergab folgendes Resultat:

0·201 *g* Substanz gaben 0·173 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{10}H_9O_6N$ |
|---|---|---|
| $OC_2H_5$ ...... | 16·6 | 18·82 |

Der Verdunstungsrückstand wurde in Äther gelöst und durch Zusatz von Petroläther fraktioniert gefällt. Fraktionen von ähnlichem Schmelzpunkte wurden vereinigt und neuerdings aus ätherischer Lösung mit Petroläther fraktioniert gefällt. Hiebei wurden Fraktionen erhalten, die in Benzol unlöslich waren und einen Schmelzpunkt zeigten, der nur wenige Grade unter dem der 4-Nitrophtalsäure lag, zum größten Teil also aus solcher bestanden. Andere schön kristallisierende, in warmem Benzol lösliche Fraktionen zeigten einen scharfen Schmelzpunkt bei 127°, enthielten kein Kristallwasser und ergaben bei der Äthoxylbestimmung ein auf die Äthylestersäure gut stimmendes Resultat:

0·2102 *g* Substanz gaben 0·2043 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{10}H_9O_6N$ |
|---|---|---|
| $OC_2H_5$ ...... | 18·64 | 18·82 |

[1] Liebig's Ann., *208*, 230 [1881].

Außerdem wurde eine Reihe von Fraktionen erhalten, die einen unscharfen Schmelzpunkt, einige Grade über oder unter 100°, zeigten. Diese niedrig schmelzenden Fraktionen wurden aus Benzol fraktioniert kristallisiert, wobei als höchstschmelzende Fraktionen solche erhalten wurden, die von 128 bis 133° schmolzen. Im Laufe der weiteren fraktionierten Kristallisation wurden zwar noch höher schmelzende Fraktionen erhalten, doch ließen sich diese alle durch Kochen mit Benzol in lösliche, niedrig schmelzende Bestandteile und in unlösliche, jedenfalls durch Verseifung entstandene freie Säure zerlegen.

Um zu sehen, ob ein Gemisch zweier Estersäuren vorläge, das vielleicht durch Umlagerung in eine der beiden überführbar sei, wurde eine Reihe von Verreibungsschmelzpunkten verschiedener Fraktionen gemacht, vor und nach längerem Trocknen der Substanzen bei 100°. Die Verreibungsschmelzpunkte blieben jedoch konstant; es deutete daher nichts auf eine Umlagerung, vielmehr mußten die Fraktionen von unscharfem oder niedrigem Schmelzpunkte Gemische von nicht umlagerungsfähigen Körpern sein. Die Aufarbeitung dieser unscharf schmelzenden Fraktionen geschah nach ihrer Vereinigung mit analogen aus dem folgenden, jetzt zu beschreibenden Versuche:

10 *g* Säureanhydrid wurden nach Angabe von Bogert und Boroschek[1] 8 Stunden am Rückflußkühler mit überschüssigem Äthylalkohol gekocht und dieser hierauf abdestilliert. Das hinterbliebene rötliche Öl erstarrte im Vakuum und zeigte einen Schmelzpunkt von 96 bis 100°. Es wurde in Äther gelöst und zur Trennung vom entstandenen Neutralester mit wässeriger Sodalösung so lange geschüttelt, bis diese ihre alkalische Reaktion dauernd behielt. Die ätherische Lösung ergab als Rückstand zirka 1 *g* Neutralester. Die wässerige Lösung wurde angesäuert, ausgeäthert und der Äther abdestilliert. Der Rückstand schmolz von 105 bis 120°, während das vom Neutralester befreite Produkt von Bogert und Boroschek einen Schmelzpunkt von 140 bis 150° zeigte; letzteres

[1] Journal of the american chem. soc., *23*, 754 (1901).



läßt sich vielleicht dadurch erklären, daß durch eine unvorsichtige Behandlung mit Sodalösung viel freie Säure entstanden sein dürfte. Der Ätherrückstand wurde zunächst mit Benzol gekocht, um die geringe Menge wohl durch Verseifung entstandener freier Säure abzusondern. Der in Benzol lösliche Teil wurde durch fraktionierte Kristallisation aus Benzol mit Petroläther, aus Äther mit Petroläther und aus Alkohol mit Wasser zu reinigen und in seine Bestandteile zu zerlegen versucht, doch ohne das wünschenswerte Resultat zu erreichen. Es wurde nur wenig bei 127° schmelzende Estersäure erhalten, die meisten Fraktionen zeigten unscharfe Schmelzpunkte.

Nun wurden aus beiden Veresterungsversuchen, die vom Anhydrid ausgingen, alle Fraktionen vereinigt, die von 115° bis 126° schmolzen, im ganzen zirka 4·5 *g*, und die wässerige konzentrierte Lösung ihrer Ammoniumsalze durch tropfenweisen Zusatz verdünnter Salzsäure fraktioniert gefällt. Dadurch konnten 2·8 *g* reine, bei 127° schmelzende Estersäure gewonnen werden. Ferner wurden alle zwischen 100 und 115° schmelzenden Fraktionen aus beiden Versuchen vereinigt und in der gleichen Weise behandelt. Die hiedurch erhaltenen ersten sechs Fraktionen gaben reine, bei 127° schmelzende Estersäure, während die weiteren sieben Fraktionen Schmelzpunkte zwischen 110 und 135° ergaben.

Da ich einstweilen zu der gesuchten zweiten Äthylestersäure auf einem weiter unten zu beschreibenden Wege gelangt war, ihren bei 137° liegenden Schmelzpunkt kannte und auch ihre Eigenschaft, in heißem Wasser sich schwerer zu lösen als die bei 127° schmelzende Estersäure, so wurden alle jene Fraktionen, deren Schmelzpunkte zwischen 115 und 137° lagen, vereinigt und aus Wasser umkristallisiert. Der größte Teil der Substanz schmolz unter Wasser zu einem leichtbeweglichen, schmutziggelben Öle, das sich nur träge löste und von dem abgegossen wurde. Aus der heißen Lösung kristallisierten beim Erkalten schöne, weiße Nadeln aus, die kein Kristallwasser enthielten, bei 137° scharf schmolzen und, mit der gleichen Menge auf anderem Wege dargestellten 4-Nitrophtal-2-Äthylestersäure verrieben, keine Schmelzpunktsdepression ergaben.

Bei der Veresterung des 4-Nitrophtalsäureanhydrids mit Äthylalkohol entstehen also beide möglichen isomeren Estersäuren nebeneinander, in der Hauptsache allerdings die bei 127° schmelzende, während analoge Versuche in der Methylreihe nur zu einer bei 129° schmelzenden Estersäure geführt haben, wie im folgenden mitgeteilt wird.

### *B.* Veresterung der Säure mit Äthylalkohol und Chlorwasserstoff.

Diese Reaktion wurde von Miller[1] unter Bedingungen durchgeführt, bei denen ganz überwiegend Neutralester entsteht. Um dies zu vermeiden, wurde zunächst der gleiche Weg eingeschlagen, auf dem Wegscheider und Lipschitz[2] zur Methylestersäure der 4-Nitrophtalsäure gelangt waren.

5 *g* Säure wurden in 50 $cm^3$ absolutem Äthylalkohol gelöst und mit 5 $cm^3$ eines bei Zimmertemperatur mit Salzsäuregas gesättigten Äthylalkohols versetzt. Nach 48 stündigem Stehen wurde die Lösung in überschüssiges Wasser gegossen und dieses samt der entstandenen öligen Abscheidung ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde zur Trennung von eventuell entstandenem Neutralester mit wässeriger Sodalösung behandelt, doch hatte sich keine nennenswerte Menge gebildet. Die wässerige Lösung wurde angesäuert, ausgeäthert und der Äther abdestilliert. Der Ätherrückstand zeigte einen Schmelzpunkt von 144 bis 148° und wurde mit Benzol gekocht, wobei der größte Teil ungelöst blieb und sich als unveresterte Säure erwies.

Der lösliche Teil wurde des öfteren aus Benzol fraktioniert kristallisiert, ohne daß jedoch eine Trennung in scharf schmelzende Fraktionen herbeigeführt werden konnte. Die weitere Aufarbeitung dieses Versuches erfolgte so, daß seine Fraktionen mit analogen des nächsten vereinigt weiter verarbeitet wurden.

Da bei dem eben beschriebenen Versuche die Hauptmenge als unveresterte Säure zurückgewonnen worden war, so wurde bei dem folgenden stärker esterifiziert:

---

[1] Liebig's Ann., *208*, 234 [1881].

[2] Monatshefte für Chemie, *21*, 802 [1900].

5 *g* Säure wurden in 50 $cm^3$ absolutem Äthylalkohol gelöst und mit 20 $cm^3$ eines bei Zimmertemperatur mit Salzsäuregas gesättigten Äthylalkohols versetzt. Nach 24 Stunden wurde die Lösung in überschüssiges Wasser gegossen und dieses ausgeäthert. Der Ätherrückstand wurde wieder mit Sodalösung behandelt, wobei etwas über 0·5 *g* Neutralester im Äther verblieb. Die wässerige Lösung wurde wie früher angesäuert, ausgeäthert und der Äther abdestilliert. Der Rückstand schmolz von 106 bis 133° und wurde wiederholt aus Benzol fraktioniert kristallisiert. Hiebei wurde etwas unveresterte Säure zurückgewonnen, eine kleine Menge scharf bei 127° schmelzender und schön kristallisierender Estersäure erhalten und alle zwischen 100 und 130° schmelzenden Fraktionen mit analogen aus dem vorigen Versuch vereinigt.

Diese vereinigten Fraktionen, im ganzen über 3 *g*, wurden in ihr Ammonsalz übergeführt und dieses aus seiner konzentrierten wässerigen Lösung durch tropfenweisen Zusatz verdünnter Salzsäure fraktioniert gefällt. So wurde etwas über 1 *g* Estersäure vom Schmelzpunkt 127° erhalten.

Alle anderen Fraktionen, deren Schmelzpunkte zwischen 110 und 125° lagen, wurden vereinigt und aus Wasser umzukristallisieren versucht.

Die Substanz schmolz unter Wasser zu einem schmutziggelben Öl, das sich nur sehr langsam löste und von dem abgegossen wurde. Aus der heißen Lösung fiel beim Erkalten die Hauptmenge des Gelösten als gelbes, allmählich zu einer amorphen Masse erstarrendes Öl aus; nur ein ganz geringer Teil kristallisierte in Form schöner, weißer Nadeln, die jedoch einen unscharfen Schmelzpunkt zwischen 105 und 120° zeigten.

Es bleibt somit unentschieden, ob bei direkter Veresterung der 4-Nitrophtalsäure mit Alkohol und Salzsäure sich bloß die bei 127° schmelzende Estersäure bildet oder nebenbei auch in geringer Menge die zweite; denn es kann leicht geschehen sein, daß ich die bei 137° schmelzende Estersäure infolge der langwierigen Aufarbeitung der Versuche und schließlich eingetretenen Mangels an Zeit und Material übersehen habe. Immerhin macht die Schwierigkeit, scharf schmelzende Frak-

tionen zu erhalten, die Bildung kleiner Mengen der zweiten Estersäure wahrscheinlich.

### C. Kristallform der 4-Nitrophtal-1-Äthylestersäure.

Die bei 127° schmelzende 4-Nitrophtaläthylestersäure läßt sich leicht in meßbaren Kristallen erhalten. Herr Hofrat V. v. Lang hatte die Güte, sie zu untersuchen und teilt darüber folgendes mit:

»Kristallsystem monoklinisch.

$$a:b:c = 1\cdot 7447 : 1 : 1\cdot 4277$$

$$ac = 118° 31'.$$

Formen:

001, $\bar{1}0\bar{1}$, $\bar{2}0\bar{1}$, 110, 021, $\bar{1}11$

| | Ger. | Beob. |
|---|---|---|
| 001.100 = | 61° 29′ | — |
| 100.20$\bar{1}$ | 37 11 | 37° 22′ |
| 20$\bar{1}$.10$\bar{1}$ | 31 38 | 31 27 |
| 100.10$\bar{1}$ | 68 49 | — |
| 10$\bar{1}$.00$\bar{1}$ | 49 42 | — |
| 110.100 | 56 53 | — |
| 110.$\bar{1}$10 | 66 14 | *66 14 |
| 001.021 | 68 16 | 67 47 |
| 021 02$\bar{1}$ | 43 28 | — |
| 10$\bar{1}$.110 | 78 37 | *78 37 |
| 20$\bar{1}$.110 | 64 12 | 63 58 |
| 110.021 | 29 0 | — |
| 021.$\bar{1}$11 | 27 39 | 28 — |
| $\bar{1}$11.$\bar{2}$01 | 59 9 | — |
| 110.001 | 74 53 | *74 53 |
| 021.100 | 79 49 | 79 44 |
| $\bar{1}$11.$\bar{1}$01 | 52 58 | 52 — |
| $\bar{1}$11.02$\bar{1}$ | 53 29 | 54 — |

Die Kristalle sind durch Vorherrschen der Fläche 010 plattenförmig, wobei sie parallel der *Y*-Achse durch die Flächen 100, $\bar{1}0\bar{1}$, $\bar{2}01$ begrenzt werden. Senkrecht dazu sind

die aus Benzol erhaltenen Kristalle durch die Fläche 110 geschlossen, während die aus Alkohol gezogenen an Stelle dieser Fläche die Fläche 021 zeigen. An einem der letzteren Kristalle wurde auch einmal die einzelne Fläche $\bar{1}11$ beobachtet, welche aber abgerundet war. Die Kristalle sind nach 100 vollkommen spaltbar, auf der Spaltungsfläche ist eine optische Achse sichtbar, so daß die Ebene der optischen Achsen parallel der Symmetrieebene ist. Auch auf Fläche 001 sieht man beim Na-Licht

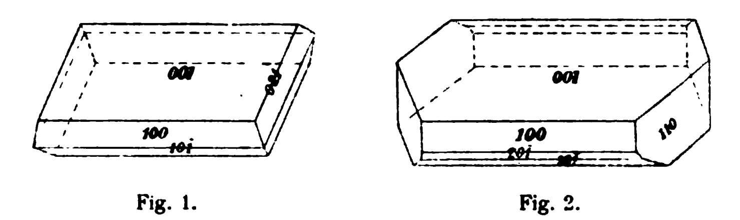



Fig. 1. Fig. 2.

symmetrisch gelegene Kurven, es dürfte also diese Fläche nahezu senkrecht zur zweiten Mittellinie sein«.

## II. Veresterung des 4-Nitrophtalsäureanhydrides mit Methylalkohol.

Angesichts der Bildung beider Estersäuren bei der Einwirkung von Äthylalkohol auf das Anhydrid wurde untersucht, ob bei Veresterung des 4-Nitrophtalsäureanhydrides mit Methylalkohol unter allen Umständen nur die bei 129° schmelzende Estersäure erhältlich sei. Da Lipschitz[1] das Anhydrid 2 Stunden mit Alkohol gekocht hatte, wurden 5 *g* Säureanhydrid in der Kälte in 60 $cm^3$ absolutem Methylalkohol gelöst und der Alkohol bei Zimmertemperatur über Nacht verdunsten gelassen. Der Rückstand schmolz von 126 bis 129° und zeigte nach einmaligem Umkristallisieren aus Wasser den scharfen Schmelzpunkt von 129°. Eine Kristallwasserbestimmung im Vakuum ergab den Betrag für ein Molekül Kristallwasser und eine Methoxylbestimmung ergab 13·65% $OCH_3$, während für $C_9H_7O_6N$ 13·78% $OCH_3$ berechnet sind. Ein Verreibungsschmelzpunkt mit der von Lipschitz erhaltenen, bei 129°

[1] Monatshefte für Chemie, *21*, 805 [1900].

schmelzenden Estersäure ergab keine Depression. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes zeigt, daß die zweite von v. Kušy dargestellte Estersäure nicht in erheblicher Menge entstanden sein kann. Die Einwirkung von Methyl- und Äthylalkohol auf das Anhydrid verläuft also insofern etwas verschieden, als das Mengenverhältnis der beiden Estersäuren merklich verschieden ist.

## III. Äthylester der 5-Nitro-2-Aldehydobenzoesäure und Konstitution der 4-Nitrophtaläthylestersäuren.

Die 5-Nitro-2-Aldehydobenzoesäure liefert ebenso wie in der Methylreihe[1] mit Äthylalkohol einen ψ-Ester, ihr Silbersalz mit Jodäthyl einen wahren Ester, der zu 4-Nitrophtal-2-Äthylestersäure oxydiert werden konnte entsprechend der Formeln:

COOAg, COH, $NO_2$ → $COOC_2H_5$, COH, $NO_2$ → $COOC_2H_5$, COOH, $NO_2$

Als Ausgangsmaterial diente Phtalaldehydsäure.

### *A.* Darstellung der Phtalaldehydsäure.

Die Phtalaldehydsäure wurde nach C. Graebe und F. Trümpy[2] aus Natriumphtalonat mit Natriumbisulfitlösung dargestellt. An der zitierten Stelle wird nach dem Eintragen des Natriumphtalonats in die erwärmte Bisulfitlösung folgendes vorgeschrieben:

»Man dampft zur Trockene, macht sauer, zieht mit Äther aus und erhält direkt eine Phtalaldehydsäure vom Schmelzpunkt ungefähr 96°; Ausbeute 63 bis 65% der theoretischen«.

---

[1] Wegscheider und v. Kušy, Monatshefte für Chemie, *24*, 823, 824 [1903].

[2] Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, *31*, 375 [1898].

Zum Ansäuern der zur Trockene eingedampften Bisulfitverbindung wurde zunächst nur ein wenig mehr als die berechnete Menge Salzsäure zugesetzt und erwärmt, wobei die Hauptmenge des Trockenrückstandes ungelöst blieb. Sowohl Lösung wie Ungelöstes wurden hierauf ausgeäthert. In den Äther ging jedoch nur wenig Substanz, die außerdem noch stark schwefelhaltig war, wie eine Reaktion mit Nitroprussidnatriumlösung nach dem Erhitzen mit Natrium ergab. Die Bisulfitverbindung läßt sich nur durch andauerndes Einwirken eines großen Überschusses von Salzsäure zerstören und auf Grund mehrerer Vorversuche wurde nun folgendermaßen verfahren: Die Bisulfitverbindung wurde mehrere Tage lang mit einem großen Überschuß verdünnter Salzsäure am Wasserbad erhitzt und zwar so lange, bis die Lösung auf weiteren Zusatz von Salzsäure nicht mehr merklich nach Schwefeldioxyd roch. Die so erhaltene Lösung zeigte bläuliche Fluoreszenz und wurde stark eingeengt. Beim Erkalten kristallisierte ein aschehaltiger Körper aus, der erschöpfend mit Äther extrahiert wurde. Der Rückstand der ätherischen Lösung war reine Phtalaldehydsäure vom Schmelzpunkt 97°. Der in Äther unlösliche, noch schwefelhaltige Teil wurde mit verdünnter Salzsäure abermals einen Tag gekocht. Die erhaltene Lösung gab nach dem Einengen eine Kristallisation, die aus reiner Phtalaldehydsäure (Schmelzpunkt 97°) bestand. Die vereinigten Filtrate gaben an Äther unreine Phtalaldehydsäure vom Schmelzpunkt 80° bis 114° ab, die durch zweimaliges Umkristallisieren aus Wasser auf den richtigen Schmelzpunkt gebracht werden konnte. Aus der salzsauren Lösung konnten durch neuerliche Behandlung des noch schwefelhaltigen Abdampfrückstandes mit Salzsäure und Einengen weitere Mengen unreiner Phtalaldehydsäure gewonnen werden, teils durch Auskristallisieren (neben Kochsalz), teils durch Ausäthern, die dann durch Umkristallisieren aus Wasser auf den richtigen Schmelzpunkt gebracht werden konnten.

Im ganzen erhielt ich aus 98 *g* Phtalonsäure 56 *g* Phtalaldehydsäure, was einer Ausbeute von 73% der theoretischen gleichkommt. Ob man nicht zweckmäßiger mit starker Salzsäure arbeiten müßte, habe ich nicht untersucht.

## *B.* Veresterung der 5-Nitro-2-Aldehydobenzoesäure.

Die zu den folgenden Versuchen nötige 5-Nitro-2-Aldehydobenzoesäure wurde nach den Angaben von Wegscheider und v. Kušy dargestellt.[1]

### 1. Behandlung der Säure mit Äthylalkohol.

5 *g* Nitrophtalaldehydsäure wurden mit 50 *g* Äthylalkohol 2 Stunden am Wasserbade gekocht und der Alkohol hierauf im Vakuum abdestilliert. Der bereits schön kristallisierende Rückstand schmolz zwischen 80 und 90°. Er wurde in Äther gelöst und die ätherische Lösung so lange mit verdünnter wässeriger Ammoniaklösung geschüttelt, bis diese ihre alkalische Reaktion dauernd behielt. Die ätherische Lösung enthielt 2·9 *g* unveränderte Nitrophtalaldehydsäure. Die wässerige Lösung wurde angesäuert und ausgeäthert. Der Ätherrückstand betrug 2·1 *g* und schmolz von 90 bis 93°. Durch zweimaliges Fällen aus seiner konzentrierten benzolischen Lösung mit Petroläther wurde der Oxylaktonäther in Form sehr schön ausgebildeter, fast farbloser, zu Büscheln angereihter, nadelförmiger Kristalle erhalten, die den konstanten Schmelzpunkt von 95° zeigten. Eine Äthoxylbestimmung ergab folgendes gut stimmendes Resultat:

0·2131 *g* Substanz gaben 0·221 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{10}H_9O_5N$ |
|---|---|---|
| $OC_2H_5$ ...... | 19·91 | 20·18 |

Entsprechend der analogen Verbindung in der Methylreihe[2] kommt dieser Substanz die Konstitutionsformel eines Äthoxylaktons

---

[1] Monatshefte für Chemie, *24*, 809 [1903].

[2] Monatshefte für Chemie, *24*, 824 [1903].

$CO$
$>O$
$CH(OC_2H_5)$
$NO_2$

zu.

**2. Einwirkung von Jodäthyl auf das Silbersalz.**

22 *g* Säure wurden in feinzerriebenem Zustande mit wenig Wasser übergossen und durch tropfenweisen Zusatz von Ammoniak unter beständigem Rühren gelöst. Das Ende der Reaktion wurde durch Zusammenbringen eines Tropfens der Lösung mit Phenolphtaleïn bestimmt. Die nahezu neutrale Lösung wurde mit einer konzentrierten Lösung von Silbernitrat im Überschusse versetzt, wodurch das Silbersalz als weißer Niederschlag gefällt wurde, der jedoch bald eine hellgelbbraune Färbung annahm. Die 34 *g* getrockneten und fein zerriebenen Silbersalzes wurden in drei Portionen mit je 40 *g* Jodäthyl vorsichtig übergossen; um die sonst eintretende starke Erwärmung zu vermeiden, wurde die Reaktionsmasse gut gekühlt, so daß die Temperatur nicht über 22° C. stieg. Nach 16 stündigem Stehen wurden die drei Portionen vereinigt und das Jodäthyl am Wasserbad abdestilliert.

Der Rückstand wurde so lange mit kochendem Benzol extrahiert, bis nichts mehr in Lösung ging, und die rotgelbe Benzollösung mit niedrig siedendem Petroläther versetzt. Es fiel ein rotgelber, amorpher Niederschlag aus, der sich nach wenigen Sekunden zu einer harten, harzigen Masse zusammenballte. Diese wurde abfiltriert und in Äther gelöst, worin sie nicht leicht und sehr langsam löslich ist. Aus der ätherischen Lösung fiel auf Zusatz von Petroläther ein hellgelbes, sehr feines Pulver aus, im ganzen gegen 4 *g*, das in Wasser unlöslich, in Äthylalkohol und in Äther in der Hitze leichter, in der Kälte schwerer löslich war; aus den erwähnten heißen Lösungen fiel es beim Erkalten wieder als amorphes Pulver aus. Das gleiche Verhalten zeigte es auch gegen Benzol. Beim Erhitzen wurde die Substanz bei 145° weich, war bei 160° ein zähes, rotes Öl und zeigte zwischen 165 und 170° eine starke Gasentwicklung. Beim Reiben wurde sie stark elektrisch.

Es wurden zwei Analysen gemacht, die folgendes Resultat ergaben:

I. 0·2328 *g* Substanz gaben 0·4534 *g* $CO_2$ und 0·077 *g* $H_2O$.
II. 0·2027 *g* Substanz gaben 0·3922 *g* $CO_2$ und 0·0664 *g* $H_2O$.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_{16}H_8O_9N_2$ |
|---|---|---|---|
| | I | II | |
| C | 53·11 | 52·7 | 51·59 |
| H | 3·67 | 3·63 | 2·17 |

Die beiden Verbrennungen stimmen also untereinander nicht schlecht, jedoch nicht mit der vermuteten Formel eines Nitrophtalaldehydsäureanhydrides. Ob bei der Bildung dieses Körpers eine Reduktion oder eine Abspaltung von $CO_2$ eine Rolle spielt, lasse ich dahingestellt.

Die Substanz wurde zweimal zu verseifen gesucht. Zuerst wurden 0·2 *g* in Wasser suspendiert und so lange Alkohol tropfenweise zugesetzt, bis der suspendierte Niederschlag benetzt wurde. Dann wurden 2 bis 3 Tropfen Kalilauge zugesetzt und erwärmt. Die Lösung färbte sich rot, zeigte aber noch nach sechsstündigem Erhitzen die alkalische Reaktion. Es war auch fast gar nichts in Lösung gegangen. — Hierauf wurde 1 *g* mit verdünnter Kalilauge im Überschusse versetzt und gekocht, wobei ein Teil zu einer roten, klebrigen Masse verharzte, von der abgegossen wurde. Die erkaltete dunkelrote Lösung wurde angesäuert, wobei ein braungelber Niederschlag ausfiel, der bei 85° teilweise verkohlte und dann bis 200° unverändert blieb. Er löste sich leicht in Äther und Alkohol, viel schwerer in Benzol und heißem Wasser. Es wurde kein Mittel gefunden, ihn zu reinigen und von seiner Untersuchung aus Mangel an Zeit abgesehen Die angesäuerte Lösung wurde ausgeäthert und der Ätherrückstand, eine rotbraune, ölige Masse, nicht weiter untersucht.

Von der Benzollösung, aus der der besprochene Körper ausgefällt und abfiltriert worden war, wurde das Lösungsmittel im Vakuum bei 40° abdestilliert, wobei als Rückstand feine, gelbe, zu Drusen angereihte Nadeln verblieben, die von 65°

bis 68° schmolzen, im ganzen 15 *g*. Sie lösten sich sehr leicht in Benzol, Alkohol und Äther. Durch wiederholtes Fällen ihrer konzentrierten benzolischen Lösung mit Petroläther wurde die Substanz in sehr schön ausgebildeten, feinen, farblosen Nadeln erhalten, die einen konstanten Schmelzpunkt von 71 bis 72° zeigten. 0·1 *g* wurde mit der berechneten Menge Kalilauge vorsichtig verseift und ergab als Verseifungsprodukt reine 5-Nitro-2-Aldehydobenzoesäure.

Eine Äthoxylbestimmung ergab folgendes Resultat:

0·2327 *g* Substanz gaben 0·2431 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{10}H_9O_5N$ |
|---|---|---|
| $OC_2H_5$ ........ | 20·04 | 20·18 |

Aus dem mit Benzol extrahierten Jodsilber konnten durch Äthylalkohol sowie durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure und Äther nur geringe Mengen verunreinigter Substanzen gewonnen werden. Die Ausbeute bei diesem Versuche betrug aus 22 *g* Nitrophtalaldehydsäure 14 *g* wahren Äthylesters.

### *C.* Oxydation des wahren Äthylesters zu 4-Nitrophtal-2-Äthylestersäure.

v. Kušy hatte beim analogen Versuch den wahren Methylester der 5-Nitro-2-Aldehydobenzoesäure als feinverteilte Emulsion in siedendem Wasser mit einer heißen, fünfprozentigen Kaliumpermanganatlösung oxydiert, doch wegen der dabei stattfindenden Verseifung nur eine sehr geringe Ausbeute an 4-Nitrophtal-2-Methylestersäure erhalten.[1] Um die Verseifung zu vermeiden, wurde daher die Oxydation des Äthylesters nicht in wässeriger Lösung durchgeführt, sondern nach dem von Sachs[2] empfohlenen Verfahren in Acetonlösung. Das verwendete Aceton wurde zweimal über Kaliumpermanganat destilliert und über Kaliumcarbonat getrocknet.[3] In 100 *g* dieses

[1] Monatshefte für Chemie, *24*, 825 [1903].

[2] Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., *34*, 497 [1901].

[3] A. a. O., p. 501.

Acetons wurden 5 *g* Äthylester gelöst und zu der am Rückflußkühler kochenden Flüssigkeit eine Lösung von 2·5 *g* Kaliumpermanganat in 150 *g* Aceton tropfenweise zugesetzt. Die Oxydation dauerte $^{5}/_{4}$ Stunden und die Reaktionsmasse war auch nach Zusatz der ganzen Permanganatlösung nicht rot gefärbt, während sich reichlich Braunstein ausgeschieden hatte. Es wurde noch eine Viertelstunde erhitzt, dann erkalten gelassen und abfiltriert. Das Filtrat war eine dunkelbraune, trübe Lösung. Der abfiltrierte Braunsteinschlamm wurde mit Aceton gewaschen, hierauf mit kaltem Wasser gut verrieben, dann abfiltriert, das Filtrat angesäuert und ausgeäthert. Der Ätherrückstand bestand aus 1·5 *g* einer fast weißen, kristallisierten Masse, die bei 134° weich wurde und von 135 bis 137° schmolz. Durch Fällen der Substanz aus ihrer konzentrierten benzolischen Lösung mit Petroläther wurde sie in Form feiner, farbloser Nadeln erhalten, die den konstanten Schmelzpunkt von 137° hatten. Eine Äthoxylbestimmung ergab folgendes Resultat:

0·2135 *g* Substanz gaben 0·209 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{10}H_9O_6N$ |
|---|---|---|
| $OC_2H_5$ ........ | 18·78 | 18·82 |

0·16 *g* der Estersäure wurden mit Kalilauge verseift und ergaben als Verseifungsprodukt reine 4-Nitrophtalsäure, wie Schmelzpunkt und Verreibungsschmelzpunkt zeigten. Es war also estersaures Salz im Manganschlamm enthalten. Obige Acetonlösung wurde nun auf $^{1}/_{5}$ ihres Volumens abdestilliert, wobei sich weiterer Braunsteinschlamm abschied, mit Wasser im Überschuß und einigen Tropfen Kalilauge bis zur bleibenden alkalischen Reaktion versetzt, dann vom Braunsteinschlamm abfiltriert. Das Filtrat wurde zunächst direkt im alkalischen Zustand ausgeäthert, doch ging nichts Nennenswertes in den Äther. Hierauf wurde mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Der Ätherrückstand war ein gelbes Öl, das mit Benzol gekocht wurde. Der größte Teil ging in Lösung, während zirka 0·5 *g* als gelblicher, fester Körper ungelöst blieb, der sich aber in

Wasser leicht löste und bei 161° schmolz, also als durch Verseifung entstandene 4-Nitrophtalsäure anzusehen ist. Die benzolische Lösung wurde eingeengt und im konzentrierten Zustand mit Petroläther gefällt. Der so erhaltene kristallinische Niederschlag schmolz unscharf von 108 bis 130° und betrug 2·5 *g*. Durch wiederholtes Fällen der benzolischen Lösung mit Petroläther konnten daraus 1·5 *g* reine, bei 137° schmelzende Estersäure gewonnen werden. Hierauf wurde noch der abfiltrierte Braunsteinschlamm mit Äthylalkohol gekocht und vom Ungelösten, das nun, wie eine Verbrennung am Platinblech zeigte, nichts Organisches mehr enthielt, abfiltriert. Der Alkohol wurde abdestilliert und als Rückstand ergab sich eine geringe Menge braungefärbter, halbfester Substanz, die sich aus Benzol mit Hilfe von Petroläther umkristallisieren ließ, unter 100° schmolz und als unoxydierter Äthylester der Nitrophtalaldehydsäure anzusprechen ist.

Aus 5 *g* Äthylester der 5-Nitro-2-Aldehydobenzoesäure wurden im ganzen zirka 3 *g* einer bei 137° schmelzenden Estersäure der 4-Nitrophtalsäure erhalten, der somit die Konstitutionsformel

$COOC_2H_5$ / $COOH$ / $NO_2$

und der Name einer 4-Nitrophtal-2-Äthylestersäure zukommt. Die isomere, bei 127° schmelzende Estersäure ist daher die 4-Nitrophtal-1-Äthylestersäure und hat die Konstitutionsformel

$COOH$ / $COOC_2H_5$. / $NO_2$

Beide Estersäuren lassen sich aus Wasser ohne merkliche Verseifungsgefahr sehr gut umkristallisieren und liefern wasserfreie Kristalle.

Um auf eine eventuelle Umlagerung der einen Estersäure in die andere zu prüfen, wurden von jeder 0·1 *g* innig verrieben und der Schmelzpunkt des Gemisches bestimmt; es wurde bei

103° weich und schmolz von 108 bis 115°. Dieser Schmelzpunkt blieb auch derselbe, nachdem das Gemisch durch 48 Stunden einer Temperatur von 100° ausgesetzt blieb, so daß keine merkliche Umlagerung stattfindet.

---

## IV. Überführung der 4-Nitrophtal-1-Methylestersäure in eine neue Oxyphtalestersäure.

Um zu der zweiten, noch unbekannten 4-Oxyphtalmethylestersäure zu gelangen, ging ich aus den in der Einleitung erwähnten Gründen von der von Wegscheider und Lipschitz aus 4-Nitrophtalsäure erhaltenen, bei 129° schmelzenden Methylestersäure aus, deren Konstitution durch Wegscheider und v. Kušy ermittelt wurde:

COOCH$_3$, COOH, NO$_2$ → COOCH$_3$, COOH, NH$_2$ → COOCH$_3$, COOH, OH

**Schmelzpunkt 129°** **Zers. ungefähr 145°** **Schmelzpunkt 160°**

### *A.* Reduktion der 4-Nitrophtal-1-Methylestersäure mit Zinnchlorür.

Um Verseifung und Umlagerung möglichst auszuschließen, wurde versucht, die Estersäure in ätherischer Lösung mit einer wässerigen Zinnchlorürlösung zu reduzieren.

10 *g* kristallwasserhaltige Estersäure wurden in 50 *cm*$^3$ Äther gelöst und langsam unter Wasserkühlung, so daß nur geringe Erwärmung eintrat, eine Lösung der für die Reduktion und Bildung des Chlorhydrats nötigen Menge Zinnchlorür (27·8 *g* $SnCl_2 . 2H_2O$) und Salzsäure (10·6 *g* HCl) in 70 *cm*$^3$ Wasser zugesetzt. Der Zinnchlorürgehalt war durch Titration mit Jod geprüft worden. Dann wurde über Nacht stehen gelassen und hierauf die wässerige und die ätherische Schicht getrennt (bei einem zweiten Versuche wurde die wässerige Schicht erschöpfend ausgeäthert, so daß ihre weitere Aufarbeitung entfallen konnte).

Die wässerige Schicht wurde mit Schwefelwasserstoff entzinnt, mit Natriumhydrocarbonat nahezu neutralisiert und im Vakuum abdestilliert. Der Abdampfrückstand wurde mit Methylalkohol ausgekocht, wobei alles Organische in Lösung ging. Die erhaltene Lösung wurde verdunstet, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen, wobei fast alles in Lösung ging, und die Lösung ausgeäthert. Der Ätherrückstand verfärbte sich bei 135° und zersetzte sich über 140° unter Gasentwicklung, war also, wie aus dem folgenden hervorgeht, Aminophtalestersäure. Da die wässerige Lösung noch Chlorhydrat dieses Körpers enthielt, wurde sie nun mit Kalilauge alkalisch gemacht, mit Essigsäure wieder angesäuert und ausgeäthert. Der Ätherrückstand war ein gelbes Öl.

Die ätherische Schicht gab beim Verdampfen eine gelbe, amorphe, zinnhaltige Masse. Sie wurde in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert, das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, was durch vorsichtiges, teilweises Neutralisieren der freiwerdenden Salzsäure beschleunigt werden kann, das Filtrat mit Kalilauge neutralisiert, mit Essigsäure angesäuert und erschöpfend ausgeäthert. Die ätherische Lösung zeigte ebenso wie die früher erhaltenen starke blaue Fluoreszenz und hinterließ einen gelben, nicht deutlich kristallinischen Körper, der sich bei der Analyse als 4-Aminophtal-1-Methylestersäure erwies.

I. 0·2112 *g* Substanz gaben 0·4261 *g* $CO_2$ und 0·0872 *g* $H_2O$.
II. 0·226 *g* Substanz gaben bei der Zeisel'schen Methoxylbestimmung 0·2742 *g* AgJ.
III. 0·2012 *g* Substanz gaben 0·2201 *g* AgJ.

In 100 Teilen.

| | Gefunden | | | Berechnet für $C_9H_9O_4N$ |
|---|---|---|---|---|
| | I | II | III | |
| C | 55·03 | — | — | 55·38 |
| H | 4·59 | — | — | 4·61 |
| $OCH_3$ | — | 16·00 | 15·1 | 15·90 |

Die Analyse III wurde mit dem durch die letzten Ausätherungen erhaltenen Produkte gemacht, welches im Fall eingetretener Verseifung an freier Aminophtalsäure reicher sein

mußte als die Produkte der ersten Ausschüttelungen. Das Ergebnis dieser Analyse beweist daher, daß Verseifung überhaupt nur in geringem Maße eingetreten ist.

Die 4-Amino-1-Methylestersäure ist in Äther langsam und schwer löslich, in Chloroform und Benzol unlöslich, in Methyl- und Äthylalkohol sowie in heißem Wasser leicht löslich, in kaltem Wasser nahezu unlöslich.

Die Ausbeute war wenig befriedigend. Da aber die Estersäure sich gegen Wasser und Salzsäure als recht beständig erwiesen hatte, wurde nunmehr das von A. v. Baeyer[1] bei der Reduktion des 4-Nitrophtalsäurediäthylesters verwendete Verfahren benutzt.

### *B.* Reduktion mit Zink und Salzsäure.

Portionen zu 10 *g* Nitrophtal-1-Methylestersäure wurden in 50 $cm^3$ Methylalkohol gelöst und 40 bis 50 $cm^3$ konzentrierte Salzsäure unter Kühlung zugesetzt. Hierauf wurde Zinkstaub in kleinen Portionen unter fortdauernder Kühlung so lange eingetragen bis deutliche Wasserstoffentwicklung bemerkbar war, eine halbe Stunde stehen gelassen und dann vom Zink abfiltriert. Das Filtrat wurde mit Soda bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt und mit 20 $cm^3$ einer Essigsäure, die im Kubikzentimeter 0·132 *g* Essigsäure enthielt, angesäuert. Dann wurde ausgeäthert. Letztere Operation konnte nicht immer bis zur Erschöpfung fortgesetzt werden, da sich bisweilen eine sehr beständige Emulsion bildete. Der Ätherrückstand enthielt Aminophtalestersäure, die jedoch manchmal noch zinkhaltig war. In diesem Falle wurde sie in Wasser suspendiert, mit Essigsäure schwach angesäuert und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Der Niederschlag bestand dann aus Zinksulfid und Aminophtalestersäure, die durch Auskochen mit Methylalkohol gewonnen werden konnte.

Die ausgeätherte Lösung enthielt offenbar noch estersaures Salz, welches durch Essigsäure nicht zerlegt worden war. Sie wurde daher entweder gleich mit verdünnter Salzsäure gefällt,

---

[1] Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., *10,* 1079 [1877].



wobei (allerdings unreinere) Estersäure ausfiel, die durch Methylalkohol von anorganischen Beimengungen getrennt werden konnte, und dann nochmals ausgeäthert; oder es wurde zuerst das Zink mit Schwefelwasserstoff ausgefällt (wobei ebenfalls aus dem Zinksulfid durch Methylalkohol Estersäure gewonnen werden konnte) und dann zuerst direkt, dann nach Zusatz von Salzsäure (wobei ein Niederschlag ausfiel) ausgeäthert. Das Ausäthern der noch nicht mit Salzsäure versetzten Lösung gab ein reineres Produkt.

Zur Reinigung wurde die Estersäure in verdünntem Ammoniak gelöst und mit Essigsäure oder Salzsäure fraktioniert gefällt. Die ersten Fraktionen zersetzten sich bei ungefähr 145°, die letzteren zwischen 110 und 125°.

Die so erhaltene 4-Aminophtal-1-Methylestersäure zeigte dieselben Eigenschaften wie die mit Zinnchlorür erhaltene und gab bei Methoxylbestimmungen folgende Werte:

I. 0·200 *g* direkt aus der essigsauren Lösung durch Ausäthern erhaltene und mit Wasser gewaschene Substanz gaben 0·2307 *g* AgJ.

II. 0·2035 *g* durch fraktionierte Fällung gereinigte Substanz gaben 0·2507 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für |
|---|---|---|---|
| | I | II | $C_9H_9O_4N$ |
| $OCH_3$ ....... | 15·23 | 16·28 | 15·90 |

### *C.* Diazotierung der 4-Aminophtal-1-Methylestersäure.

Die Diazotierung wurde analog der von A. Baeyer bei der Diazotierung des neutralen Äthylesters der 4-Aminophtalsäure angegebenen Methode[1] mit jenen Abänderungen durchgeführt, die durch das Vorhandensein einer noch freien Carboxylgruppe bedingt waren.

3·5 *g* Aminophtalestersäure wurden in 110 $cm^3$ verdünnter Schwefelsäure unter schwacher Erwärmung gelöst und die rotgelbe Lösung 15 Minuten lang mit Tierkohle geschüttelt. Die

[1] Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., *10*, 1079 (1877).

von der Tierkohle abfiltrierte Lösung war nahezu entfärbt und wurde sofort zur Diazotierung verwendet. Diese wurde bei Zimmertemperatur durch langsamen Zusatz der berechneten Menge Natriumnitrit in wässeriger Lösung durchgeführt. Die salpetrige Säure reagierte nur langsam, denn sie ließ sich während des ganzen Verlaufes der Diazotierung durch Jodstärkepapier nachweisen.

Dann wurde die Lösung einige Zeit auf 60° und später bis zum Aufhören der reichlichen Stickstoffentwicklung auf 100° erwärmt. Die abgekühlte Lösung wurde erschöpfend ausgeäthert und der gelblich-weiße, kristallinische Ätherrückstand im Vakuum getrocknet; er betrug 0·6 *g* und ergab bei der Schmelzpunktsbestimmung einen Zersetzungspunkt von 157°, der nach zweimaligem Fällen der Substanz mit Benzol aus ihrer konzentrierten ätherischen Lösung auf 159 bis 160° stieg.

Eine Methoxylbestimmung ergab folgendes Resultat:

0·203 *g* Substanz gaben 0·2347 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_9H_8O_5$ |
|---|---|---|
| $OCH_3$ ....... | 15·25 | 15·82 |

Die Substanz, welche als 4-Oxyphtal-1-Methylestersäure anzusprechen ist, löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Äther, ist dagegen in Benzol und Petroläther unlöslich. Ihre sehr konzentrierte wässerige Lösung wird durch konzentrierte Eisenchloridlösung rotgefärbt, während bei etwas verdünnterer Lösung nur eine starke Gelbfärbung auftritt.

0·1 *g* der Oxyphtalestersäure wurde mit Kalilauge 20 Minuten lang erhitzt, dann angesäuert und ausgeäthert. Der Ätherrückstand zeigte einen Zersetzungspunkt bei 180° und gab in wässeriger Lösung mit Eisenchlorid eine starke Rotfärbung, wodurch der Nachweis geliefert ist, daß die neue Estersäure sich von der 4-Oxyphtalsäure ableitet. Nach tagelangem Stehen an der Luft veränderte sich das Verhalten der Estersäure beim Erhitzen dahin, daß sie schon bei 150° weich

wurde und sich erst bei 161° zersetzte. Längere Zeit bei 100° getrocknet, erweichte sie schon bei 149° und zersetzte sich erst von 161 bis 162°. Die Ursache dieses Verhaltens konnte aus Mangel an Zeit und Material nicht weiter untersucht werden. — Ein Verreibungsschmelzpunkt mit der von Wegscheider und Piesen erhaltenen, bei 166° schmelzenden Estersäure[1] ergab folgende Beobachtung: Das Gemisch beider Estersäuren wurde bei 130° weich, schmolz von 143 bis 149° und ließ bei 152° eine lebhafte Gasentwicklung erkennen. Hieraus geht die Verschiedenheit der beiden Estersäuren hervor.

[1] Monatshefte für Chemie, *23*, 394 (1902).

# Über die Einwirkung von Benzylchlorid, *o*- und *p*-Nitrobenzylchlorid auf Phenylhydrazin und *p*-Bromphenylhydrazin

von

stud. phil. **Otto Flaschner.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Juli 1906.)

Bei der Einwirkung von Alphyl- oder Alpharrylhalogenen[1] oder deren Substitutionsprodukten auf Phenylhydrazine ist die Möglichkeit zur Bildung symmetrischer und asymmetrischer Phenylhydrazine gegeben. Nach den bisherigen Erfahrungen wurden bei solchen Reaktionen der Hauptmenge nach immer letztere erhalten. Neben diesem Produkte der Hauptreaktion werden jedoch gewöhnlich auch andere beobachtet, welche Nebenreaktionen ihre Entstehung verdanken. E. Fischer[2] hat beispielsweise bei der Einwirkung von Bromäthyl auf Phenylhydrazin die Bildung von Diäthylphenylazoniumbromid, asymmetrischem und symmetrischem Äthylphenylhydrazin beobachtet. Derselbe Forscher[3] erhält bei der Einwirkung von Allylbromid auf Phenylhydrazin als Hauptprodukt das symmetrische Allylphenylhydrazin, während die Anwesenheit der sekundären asymmetrischen Base nicht mit Sicherheit bestätigt wird. A. Michaelis und C. Claessen[4] haben jedoch diese Anschauung widerlegt und nachgewiesen, daß bei obiger Einwirkung der Hauptmenge nach das asymmetrische Hydrazin

[1] Nomenklatur im Sinne Vorländer's, J. pr. Ch., *59*, 248.

[2] Annalen, *199*, 325 (1879).

[3] Annalen, *239*, 196 (1887).

[4] Berl. Ber., *22*, 2238 (1889).

gebildet wird. Nach A. Reissert und W. Kayser[1] entsteht bei der Einwirkung von Chloressigsäureester auf Phenylhydrazin der asymmetrische Phenylhydrazidoessigsäureester. Paal und Bodewig[2] haben bei der Einwirkung von *o*-Nitrobenzylchlorid auf Phenylhydrazin als Hauptprodukt das asymmetrische *o*-Nitrobenzylphenylhydrazin in einer Ausbeute von 50 bis 60% erhalten, als Nebenprodukte:

1. einen bei 128° schmelzenden Körper (20 bis 30%), dem sie als Bis-*o*-Nitrobenzylphenylhydrazin die Formel

$$\begin{matrix} NO_2.C_6H_4.CH_2 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>N-NH.CH_2.C_6H_4.NO_2$$

zuschreiben, und

2. einen bei 154° schmelzenden Körper in einer Ausbeute von 5%, dem sie als *o*-Nitrophenylmethanazobenzol die Formel $NO_2.C_6H_4.CH_2.N=N.C_6H_5$ erteilen und der nach Ansicht der Autoren durch einen nebenbei verlaufenden Oxydationsprozeß aus dem symmetrischen Nitrobenzylphenylhydrazin entstanden sein soll.

Vor kurzer Zeit hat nun R. Ofner[3] im hiesigen Laboratorium die Beobachtung gemacht, daß käufliches Benzylphenylhydrazin stets Benzylidenbenzylphenylhydrazon enthält. Er hat festgestellt, daß dieses Hydrazon bei der Darstellung der sekundären Base stets in erheblichen Mengen gebildet wird und daß es auch durch spontane Umsetzung von Benzylphenylhydrazin unter gleichzeitiger Bildung von Phenylhydrazin entsteht. Aus diesem Anlasse hat Ofner die Vermutung ausgesprochen, daß der von Paal und Bodewig als Bis-*o*-Nitrobenzylphenylhydrazin aufgefaßte Körper das um 2 Wasserstoffatome ärmere *o*-Nitrobenzyliden-*o*-Nitrobenzylphenylhydrazon sei:

$$\begin{matrix} NO_2.C_6H_4.CH_2 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>N-N=CH.C_6H_4.NO_2.$$

[1] Berl. Ber., *24*, 1519 (1891).

[2] Berl. Ber., *25*, 2896 (1892).

[3] Monatshefte für Chemie, *25*, 593 (1904).

Zugleich macht er darauf aufmerksam, daß die Analyse des Körpers für diese Formel besser stimme, als für die von Paal und Bodewig angenommene.

Herr Prof. Goldschmiedt hat mir nun die Aufgabe gestellt, die Entscheidung zwischen diesen Ansichten zu treffen, die Bildung analoger Körper in anderen Reihen zu prüfen und womöglich eine Erklärung der Bildung dieser Nebenprodukte zu ermitteln.

### Einwirkung von *o*-Nitrobenzylchlorid auf Phenylhydrazin.

Nach der wenig abgeänderten Vorschrift von Paal und Bodewig[1] wurden 2 Moleküle Phenylhydrazin mit dem fünffachen Volumen absoluten Alkohols gemischt, 1 Molekül *o*-Nitrobenzylchlorid eingetragen und am Rückflußkühler 4 Stunden erhitzt. Nach ungefähr einer Viertelstunde macht sich der Eintritt der Reaktion durch immer reichlichere Abscheidung perlmutterglänzender Blättchen von salzsaurem Phenylhydrazin bemerkbar, während sich die Flüssigkeit tief dunkel färbt. Nach beendeter Reaktion gießt man das Reaktionsgemisch in heißes Wasser, dem man Essigsäure und Natriumacetat zugesetzt hat. Die Reaktionsprodukte fallen größtenteils als dunkles Öl zu Boden, das beim Erkalten kristallinisch erstarrt; ein kleiner Anteil bleibt in der wässerigen Lösung suspendiert und wird derselben durch Äther entzogen. Die wässerige Lösung enthält nur noch essigsaures Phenylhydrazin. Der Kristallkuchen wird in Äther gelöst, die Lösung mit der ersterhaltenen vereinigt, mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und dann trockene Salzsäure eingeleitet, wodurch nur das gebildete

as.-*o*-Nitrobenzylphenylhydrazin zufolge seiner basischen Eigenschaften als Chlorhydrat in Gestalt eines voluminösen, flockigen Niederschlages zur Ausscheidung gebracht wird. Der Niederschlag wird auf breiter Saugplatte rasch abgesaugt und mit trockenem Äther nachgewaschen. Die mit Alkalien frei gemachte Base hatte die von Paal und Bodewig beobachteten Eigenschaften. Das rot gefärbte ätherische Filtrat,

[1] Berl. Ber., l. c.



welches die zwei oben als Nebenprodukte bezeichneten Körper enthält, wird zur Entfernung der Salzsäure öfters mit wenig Wasser ausgeschüttelt und sodann mit entwässertem Glaubersalz getrocknet. Hierauf wird filtriert und der Äther zum größten Teile abdestilliert. Beim Erkalten kristallisiert zunächst in kleinen kompakten Warzen in sehr schlechter Ausbeute ein dunkelroter Körper aus. Er wies, nach dem Umkristallisieren aus Eisessig, die Eigenschaften des von Paal und Bodewig als *o*-Nitrophenylmethanazobenzol bezeichneten Körpers vom Schmelzpunkt 154° auf, dem jedoch, wie sich später gezeigt hat, eine andere Konstitution zukommt. Von größtem Interesse war für mich der bei längerem Stehen in reichlichen Mengen aus dem ätherischen Filtrate auskristallisierende rote Körper, welcher nach oftmaligem Umkristallisieren aus Eisessig auf den konstanten Schmelzpunkt zirka 126° gebracht wurde.[1] Dieser nunmehr vollkommen reine Körper, welcher die Farbe des roten Quecksilberjodids besitzt, hatte die von Paal und Bodewig dem vermeintlichen Bis-*o*-Nitrobenzylphenylhydrazin zugeschriebenen Eigenschaften. Die Frage, ob nun dieser Körper entsprechend der von Ofner ausgesprochenen Vermutung ein Hydrazon sei, konnte leicht entschieden werden: 2·5 *g* *o*-Nitrobenzaldehyd und 4·2 *g* *o*-Nitrobenzylphenylhydrazin wurden in zirka 100 *g* Alkohol eine Stunde am Rückflußkühler erhitzt. Es scheidet sich ein dunkles Öl ab, welches beim Erkalten zu einem Kristallklumpen erstarrt. Dieser wird aus Alkohol oder besser aus Eisessig umkristallisiert. Rote Kristalle, welche bei zirka 126° schmelzen und in ihrem Aussehen und ihren Eigenschaften vollkommen mit dem von Paal und Bodewig als Bis-*o*-Nitrobenzylphenylhydrazin bezeichneten Körper übereinstimmen. Zur Identifizierung wurden drei Schmelzpunktsröhrchen gleichzeitig in demselben Bade erhitzt, von denen das eine das synthetisch dargestellte Hydrazon, das zweite den irrtümlich als Bis-*o*-Nitrobenzylphenyl-

[1] Bei diesen leicht zersetzlichen Substanzen wurde die Schmelzpunktsbestimmung in der Weise ausgeführt, daß das Bad auf eine zirka 20° unter dem vermutlichen Schmelzpunkt liegende Temperatur vorgewärmt wurde, ehe das Schmelzpunktsröhrchen eingetragen wurde. Die in der Klammer beigefügten Zahlen stellen die korrigierten Schmelzpunkte (Faden im Bade) vor.



hydrazin bezeichneten Körper, das dritte ein Gemenge beider enthielt. Alle drei schmolzen bei 126°. Der Körper ist daher *o*-Nitrobenzylphenyl-*o*-Nitrobenzalhydrazon:

$$\begin{matrix} NO_2.C_6H_4.CH_2 \\ C_6H_5 \end{matrix} \rangle N.N{=}CH.C_6H_4.NO_2.$$

Die Hydrazonbildung war also in diesem Falle mit derselben Sicherheit nachgewiesen wie im zitierten Falle Ofner's.

### Oxydation des sekundären Hydrazins mit Eisenchlorid.

Di-*o*-Nitrobenzyldiphenyltetrazon. Aus dem von Paal und Bodewig entdeckten *o*-Nitrobenzylphenylhydrazin versuchte ich das Tetrazon darzustellen. Es standen zwei Oxydationsmittel, nämlich Eisenchlorid und Quecksilberoxyd zur Verfügung. Zunächst wurden nach der Vorschrift E. Fischer's[1] 2 *g* der sekundären Base in eine Lösung von 3 *g* Eisenchlorid in 200 *g* Wasser unter Kühlung und Schütteln allmählich eingetragen, sodann das Ganze eine Stunde unter zeitweisem Schütteln gekühlt. Die am Boden des Gefäßes liegende Base verschwindet, während die Lösung, die sich grün färbt, rotgelbe Flocken abscheidet. Diese werden nun von der Flüssigkeit getrennt und mehrmals mit heißem Benzol ausgezogen, das hiebei eine dunkelrote Farbe annimmt. Beim Einengen der Benzollösung kristallisiert das Tetrazon aus, dem folgende Konstitution zukommt:

$$(NO_2)C_6H_4\!\begin{matrix} CH_2 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\rangle N{-}N{=}N{-}N\langle\!\begin{matrix} CH_2 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!C_6H_4(NO_2)$$

Gelbe flache Prismen vom Zersetzungspunkt 170 bis 171° (korr. 174 bis 175°), welche aus Benzol oder Chloroform umkristallisiert werden können, schwer löslich in Alkohol und Äther. Ausbeute 50 bis 60% der Theorie.

I. 0·1491 *g* Substanz ergaben bei 739·5 *mm*, $t = 21\cdot2°$ 23·4 $cm^3$ feuchten Stickstoff.

II. 0·1687 *g* Substanz ergaben 0·4013 *g* $CO_2$ und 0·0704 *g* $H_2O$.

---

[1] Annalen, *190,* 182 (1878).

In 100 Teilen:

| | Gefunden I | Gefunden II | Berechnet für $C_{26}H_{22}N_6O_4$ |
|---|---|---|---|
| C........ | — | 64·88 | 64·73 |
| H........ | — | 4·64 | 4·56 |
| N........ | 17·4 | — | 17·4 |

**Oxydation des sekundären Hydrazins mit Quecksilberoxyd.**

Die Darstellung des Tetrazons wurde auch mit Quecksilberoxyd[1] versucht.[2] Eine gewogene Menge der sekundären Base wird in Benzol gelöst, abgekühlt und unter beständiger Kühlung gelbes Quecksilberoxyd so lange unter Umrühren in kleinen Portionen eingetragen, bis keine Schwärzung des Quecksilberoxyds mehr eintritt. Hierauf wird von den Quecksilberverbindungen abfiltriert und der Rückstand öfters mit heißem Benzol nachgewaschen. Die dunkelrot gefärbten Filtrate werden vereinigt und eingeengt. Bei längerem Stehen kristallisiert ein Körper aus, der vom oben beschriebenen Tetrazon gänzlich verschieden ist:[3] Dunkelrote Prismen, welche in Äther und Alkohol löslich sind und aus Benzol oder Eisessig umkristallisiert, den Schmelzpunkt 154° besitzen.

Die Erscheinung hat ihr vollkommenes Analogon in einem Körper, welchen Michaelis und Claessen[4] und später Michaelis und Luxembourg[5] bei der Einwirkung von

---

[1] Dieses bereitet man zweckmäßig frisch, indem man eine Quecksilberchloridlösung mit überschüssiger Kalilauge versetzt, das gelbe Quecksilberoxyd absitzen läßt, öfters mit Wasser dekantiert, mit Alkohol schüttelt und zur Trockene absaugt.

[2] E. Fischer, Annalen, *190*, 167 (1878).

[3] Es sei erwähnt, daß auch mit Quecksilberoxyd Tetrazonbildung gelang. Die Base wurde in Chloroform gelöst und mit der gleichen Gewichtsmenge Quecksilberoxyd wenige Minuten unter Kühlung geschüttelt. Die Flüssigkeit wird abfiltriert, abgedampft und mit Alkohol aufgenommen. Es scheidet sich Tetrazon ab. Die Annahme, daß das Tetrazon das primäre Einwirkungsprodukt des Quecksilberoxyds auf die Base sei, wäre deshalb doch nicht zutreffend, weil in Chloroform gelöstes Tetrazon von Quecksilberoxyd nicht angegriffen wird; die beiden Reaktionen verlaufen demnach nebeneinander.

[4] Berl. Ber., *22*, 2235 (1889).

[5] Berl. Ber., *26*, 2174 (1893).

Quecksilberoxyd auf asymmetrisches Allylphenylhydrazin beobachtet haben. Während die Oxydation mit Eisenchlorid zum Tetrazon führte, erhielten sie durch Einwirken von Quecksilberoxyd ein gelbes Öl, dessen Konstitution nicht aufgeklärt wurde, von dem jedoch angenommen wird, daß es entweder ein Pyrazolderivat oder mit noch größerer Wahrscheinlichkeit die Azoverbindung $C_6H_5—N=N—C_8H_5$ sei, welche durch Umlagerung aus einer labilen Verbindung $\frac{C_6H_5}{C_8H_5}\!>\!N\equiv N$ entstanden sein dürfte.

Diese Erklärungsweise, auf meinen Fall angewendet, würde zu folgendem Reaktionsverlauf führen:

$$\frac{NO_2.C_6H_4.CH_2}{C_6H_5}\!>\!N—NH_2 \rightarrow \frac{NO_2.C_6H_4.CH_2}{C_6H_5}\!>\!N\equiv N \rightarrow$$

$$\rightarrow NO_2.C_6H_4.CH_2—N=N—C_6H_5.$$

Letzterer Körper aber, als *o*-Nitrophenylmethanazobenzol anzusprechen, müßte mit dem von Paal und Bodewig und auch von mir bei der Einwirkung von *o*-Nitrobenzylchlorid auf Phenylhydrazin gefundenen Nebenprodukt identisch sein. Eine Vergleichung der Eigenschaften beider Körper, sowie der Mischungsschmelzpunkt ergaben zweifellos ihre Identität. Weitere Untersuchungen ergaben jedoch, daß die Auffassung des Körpers als Azoverbindung unrichtig ist.

Thiele und Heuser[1] haben aus der Unbeständigkeit der Azoverbindung

$$\begin{array}{l} N—CH\!<\!\begin{array}{l}CH_3\\CH_3\end{array} \\ \| \\ N—C\!\begin{array}{l}\diagup CH_3\\—COOH\\\diagdown CH_3\end{array} \end{array}$$

und ihrer sofortigen Umlagerung in die Acetonverbindung der Hydrazinisobuttersäure:

[1] Annalen, *290*, 9 (1895).

$$\begin{array}{l} N = C\langle^{CH_3}_{CH_3} \\ | \\ NH - C \leftarrow^{CH_3}_{COOH}{}_{CH_3} \end{array}$$

und auf Grund anderer beobachteter ähnlicher Fälle[1] die Behauptung aufgestellt, daß der »Atomkomplex —N=N—CH— nicht existenzfähig sei, sondern sich sofort in die Hydrazonform —NH—N=C umwandle«. Hiedurch veranlaßt, hat E. Fischer[2] das von ihm dargestellte Azophenyläthyl[3] einer neuerlichen Untersuchung unterzogen und gefunden, daß diese Verbindung und somit der Atomkomplex —N=N—CH tatsächlich stabil sei, jedoch durch kalte, konzentrierte Mineralsäuren in das Hydrazon überführt werde.

Nun könnte der von mir mit Quecksilberoxyd aus *o*-Nitrobenzylphenylhydrazin dargestellte Körper, welcher, wie bereits erörtert, mit dem von Paal und Bodewig als *o*-Nitrophenylmethanazobenzol angesprochenen identisch ist, nach dem von Thiele und Heuser entwickelten Reaktionsschema den Atomkomplex N=N—CH enthalten; es erschien aber durchaus möglich, daß dieser durch Umlagerung der doppelten Bindung zum *o*-Nitrobenzylidenphenylhydrazon

$$NO_2.C_6H_5.CH=N.NH.C_6H_5$$

geführt habe. Dieses Hydrazon schmilzt nach übereinstimmenden Beobachtungen[4] bei 153°, welche Temperatur dem von Paal und Bodewig angegebenen und von mir bei der mit Quecksilberoxyd erhaltenen Verbindung beobachteten Schmelzpunkt 154° bedenklich nahe liegt. Eine Vergleichung aller drei Körper ergab, auch die Mischungsschmelzpunkte zeigten keine Depression, vollkommene Identität. Der oben angegebene

---

[1] Elbers, Annalen, *227*, 354 (1885). — v. Miller und Plöchl, Berl. Ber., *25*, 2067 (1892).

[2] Berl. Ber., *29*, 793 (1896).

[3] Annalen, *199*, 328 (1879).

[4] Beilstein, IV, 751.

Reaktionsverlauf bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd führt somit von der intermediär angenommenen Azoverbindung zum Hydrazon weiter.

Eine weitere Bestätigung des ohnehin unanfechtbaren Beweises, daß der in Rede stehende Körper *o*-Nitrobenzylidenphenylhydrazon ist, ergibt sich aus dessen Reduktion, die schon von Paal und Bodewig ausgeführt worden ist. Sie gelangten dabei zu einem zwischen 218 bis 220° schmelzenden weißen Körper, dessen »empirische Formel zwar der des *o*-Amidobenzylazobenzols entspricht, der jedoch jedenfalls nicht damit identisch ist, denn eine derartige Verbindung müßte voraussichtlich gefärbt sein«. Wenn jedoch, wie im Vorstehenden bewiesen worden ist, der von Paal und Bodewig gefundene Körper *o*-Nitrobenzylidenphenylhydrazon ist, so ist anzunehmen, daß dessen Reduktion zum *o*-Amidobenzylidenphenylhydrazon geführt habe, das nicht gefärbt sein muß. Dieses Hydrazon ist bereits von Elias und Friedländer[1] synthetisch dargestellt worden; der von den Genannten beobachtete Schmelzpunkt 222° wurde von Gabriel und Leupold[2] auf 217·5 bis 220° berichtigt, während das Reduktionsprodukt von Paal und Bodewig sich bei 218 bis 220° verflüssigte, so daß nicht bezweifelt werden kann, daß die genannten Forscher *o*-Amidobenzylphenylhydrazon in Händen hatten.

### Einwirkung von *p*-Nitrobenzylchlorid auf Phenylhydrazin.

Analoge Resultate wie bei der Einwirkung von *o*-Nitrobenzylchlorid ergaben sich auch bei der Einwirkung von *p*-Nitrobenzylchlorid auf Phenylhydrazin. Nach vierstündigem Kochen, wobei sich salzsaures Phenylhydrazin ausscheidet, wurde die alkoholische Reaktionsmasse in essigsaures Wasser gegossen. Das dunkelrote Öl, das sich ausscheidet, erstarrt leicht zu Kristallen. Zunächst wird die überstehende Flüssigkeit nach dem Erkalten ausgeäthert; auch der dunkelrote Kristallkuchen wird mit Äther behandelt, in welchem sich ein ihn dunkelrot färbender Körper löst, während ein gelber Rückstand

---

1 Berl. Ber., *25*, 1753 (1892).

2 Berl. Ber., *31*, 2186 (1898).



übrig bleibt, der sich nur mäßig in Äther löst. Dieser Rückstand erwies sich, wie später gezeigt wird, als freie sekundäre Base. Die ätherischen Lösungen werden vereinigt und mit geglühtem Natriumsulfat entwässert. Beim Einleiten von trockener Salzsäure fällt das

Chlorhydrat des as.-*p*-Nitrobenzylphenylhydrazins in voluminösen Flocken aus. Aus Alkohol umkristallisiert erhält man weiße, durchsichtige, quadratische Prismen, welche sich bei 194° (korr. 198°) zersetzen. Es ist nur in warmem Wasser, unter teilweiser Hydrolyse, mäßig löslich.

0·3270 *g* Substanz ergaben 0·1691 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{13}H_{14}N_3O_2Cl$ |
|---|---|---|
| Cl........ | 12·8 | 12·7 |

Aus dem Chlorhydrat wird die freie Base durch verdünnte Kalilauge in der Kälte zunächst als weiche Masse abgeschieden; sie erstarrt bald in Kristallklumpen, die, aus Alkohol umkristallisiert, gelbe Prismen vom Schmelzpunkt 92° (korr. 95°) liefern. Der oben erwähnte Rückstand, aus Alkohol umkristallisiert, erwies sich einem Mischungsschmelzpunkt zufolge als freie Base, welche im angewandten Äther nur teilweise löslich war. Die Analyse der Substanz lieferte die dem

*p*-Nitrobenzylphenylhydrazin entsprechenden Prozentzahlen. Die Ausbeute ergab in einem kontrollierten Falle 72·5% der theoretischen Menge.

I. 0·1876 *g* der Substanz ergaben bei $b = 736·6$, $t = 20°$ 29·8 $cm^3$ feuchten Stickstoff.

II. 0·1921 *g* Substanz ergaben 0·4523 *g* $CO_2$ und 0·0906 *g* $H_2O$.

In 100 Teilen:

| | Gefunden I | Gefunden II | Berechnet für $C_{13}H_{13}O_2N_3$ |
|---|---|---|---|
| C ....... | — | 64·21 | 64·19 |
| H ....... | — | 5·23 | 5·35 |
| N ....... | 17·6 | — | 17·3 |

Die rot gefärbte ätherische Lösung wird nunmehr zur Entfernung von Salzsäure oftmals mit wenig Wasser geschüttelt, mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und hierauf drei Viertel des Äthers abdestilliert. Bei längerem Stehen in der Kälte kristallisiert aus dem Destillationsrückstand ein gelber Körper in Warzen aus, welcher, aus Alkohol oder Eisessig umkristallisiert, unscharf bei 128° (korr. 132°) schmolz. Besonders bei langsamem Auskristallisieren aus heißem Eisessig wurden wohlausgebildete, nadelförmige Kristalle erhalten. Es war in Analogie zur ersten Versuchsreihe zu erwarten, daß dieser Körper das

*p*-Nitrobenzylphenyl-*p*-Nitrobenzylidenhydrazon sei.

0·1519 *g* Substanz ergaben bei $b = 740$ *mm*, $t = 20°$ 20·45 $cm^3$ feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{20}H_{16}O_4N_4$ |
|---|---|---|
| N ......... | 14·99 | 14·89 |

Die Ausbeute an diesem Hydrazon betrug 5 % der theoretischen Menge, welche aus der angewandten Menge *p*-Nitrobenzylchlorid erhalten werden könnte.

Zur Identifizierung wurde die synthetische Darstellung dieses Hydrazons versucht: Ein Molekül des oben beschriebenen *p*-Nitrobenzylphenylhydrazins und ein Molekül *p*-Nitrobenzaldehyd werden in alkoholischer Lösung eine halbe Stunde rückfließend erhitzt. Das Hydrazon scheidet sich bald aus, da es in Alkohol nur mäßig löslich ist. Aus Eisessig umkristallisiert, stimmen diese gelben Kristalle, ihrem Aussehen und Schmelzpunkte nach, mit obigem Körper überein. Der Mischungsschmelzpunkt ergab die Identität beider. Aus der dunkelrot gefärbten ätherischen Flüssigkeit, aus welcher bereits Base und Hydrazon abgeschieden waren, scheidet sich bei längerem Stehen und teilweisem Verdunsten des Äthers ein dunkelroter Körper ab, welcher, aus Alkohol oder besser heißem Eisessig umkristallisiert, Nadeln vom Schmelzpunkt 154 bis 155° (korr. 159 bis

160°) darstellte. Ausbeute 4% der Theorie. In Anlehnung an Paal und Bodewig's Interpretation hielt ich den Körper anfangs für *p*-Nitrophenylmethanazobenzol. Eine Stickstoffbestimmung bestätigte eine diesem Körper zukommende empirische Zusammensetzung.

0·1557 *g* Substanz ergaben bei $b = 750\,mm$, $t = 22°$ 24·4 $cm^3$ feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{13}H_{11}N_3O_2$ |
|---|---|---|
| N ............. | 17·5 | 17·4 |

Nach den Erfahrungen, welche ich jedoch dann beim angeblichen *o*-Nitrophenylmethanazobenzol machte, denen zufolge der vermutliche Azokörper sich als das diesem isomere Hydrazon darstellte, wurde auch in diesem Falle ein Vergleich mit dem synthetischen *p*-Nitrobenzylidenphenylhydrazon angestellt. Der Mischungsschmelzpunkt 154 bis 155° (korr. 159 bis 160°) zeigte keine Depression; somit war die Identität beider Körper nachgewiesen.

## Einwirkung von Benzylchlorid auf *p*-Bromphenylhydrazin.

*p*-Bromphenylhydrazin und Benzylchlorid wurden in den üblichen Mengenverhältnissen in absolut alkoholischer Lösung 4 bis 5 Stunden unter Rückflußkühlung erhitzt. Erst nach längerer Zeit schieden sich wenige schüppchenförmige Kristalle ab, infolge der größeren Löslichkeit des salzsauren Bromphenylhydrazins in warmem Alkohol. Das Reaktionsgemenge wurde wieder in heißes Wasser eingetragen, welchem Natriumacetat und Essigsäure zugesetzt waren. Es scheidet sich ein hellbraunes Öl ab, welches auch nach dem Abkühlen nicht erstarrt. Die Flüssigkeit wird mit Äther ausgeschüttelt, welcher das Öl leicht aufnimmt. Die wässerige Flüssigkeit enthält salzsaures Bromphenylhydrazin. Die ätherische Lösung wird mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet, hierauf trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Nach fünf Minuten fällt ein voluminöser, weißer Niederschlag aus, welcher vom Äther geschieden wird. Er ist in

Alkohol außerordentlich leicht löslich. Das Umkristallisieren gelingt, wenn man eine konzentrierte Lösung des Körpers in wenig heißem, absolutem Alkohol herstellt und rasch in eine größere Menge trockenen Äthers unter Umrühren einträgt. Man erhält nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation blendendweiße Nadeln, das

Chlorhydrat des as.-*p*-Bromphenylbenzylhydrazins, welche sich bei 178° (korr. 182°) zersetzen. Die Ausbeute beträgt 65% der theoretischen Menge.

0·2844 *g* Substanz ergaben 0·3016 *g* AgCl+AgBr. Hievon ergaben 0·2626 *g* des Niederschlages beim Erhitzen im Chlorstrom eine Gewichtsabnahme von 0·0351 *g*

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{13}H_{14}N_2BrCl$ |
|---|---|---|
| Cl ....... | 11·43 | 11·32 |
| Br ....... | 25·64 | 25·52 |

5 *g* dieses Chlorhydrates wurden in wenig heißem Alkohol gelöst und in 100 $cm^3$ einprozentiger Kalilauge eingetragen. Es scheidet sich ein Öl ab, welches in der Kälte nach 24 Stunden zu einem kristallinischen Kuchen erstarrt. Derselbe wird aus warmem Alkohol umkristallisiert, woraus sich prachtvolle Drusen durchsichtiger, weißer Kristallnadeln (4·2 *g*) vom Schmelzpunkte 37° abscheiden. Die Analyse ergab den dem as.-*p*-Bromphenylbenzylhydrazin zukommenden Stickstoffgehalt.

0·1447 *g* Substanz ergaben bei $b = 743$ *mm*, $t = 19°$ 13·5 $cm^3$ feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{13}H_{13}N_2Br$ |
|---|---|---|
| N ......... | 10·48 | 10·11 |

Die vom Chlorhydrat geschiedene ätherische Lösung wird mehrmals mit wenig Wasser geschüttelt, der Äther abdestilliert. Es hinterbleibt ein schmutzigbrauner, schmieriger Rückstand,

welcher, mehrmals aus Alkohol umkristallisiert, grünlichgelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 127° (korr. 134°) gab, welche nach den bisherigen Ergebnissen als das

*p*-Bromphenylbenzylbenzylidenhydrazon anzusprechen waren. Ausbeute 10 bis 15% der theoretischen Menge an Hydrazon. Zur Identifizierung wurde das Präparat wieder aus den Komponenten dargestellt: 1·35 *g* *p*-Bromphenylbenzylhydrazin und 0·5 *g* Benzaldehyd wurden in alkoholischer Lösung eine halbe Stunde am Rückflußkühler erhitzt. Es scheiden sich beim Erkalten grünlichgelbe Kristallblättchen vom Aussehen der oben beschriebenen aus. Der Mischungsschmelzpunkt beider lag scharf bei 127°.

0·1787 *g* Substanz ergaben bei $b = 745$ *mm*, $t = 19°$ 12·4 $cm^3$ feuchten Stickstoff

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{20}H_{17}N_2Br$ |
|---|---|---|
| N ......... | 7·82 | 7·67 |

Das *p*-Bromphenylbenzalhydrazon, dessen Bildung nach Analogie der im vorstehenden beschriebenen Versuche zu erwarten gewesen wäre, konnte nicht nachgewiesen werden.

### Einwirkung von *o*-Nitrobenzylchlorid auf *p*-Bromphenylhydrazin.

*o*-Nitrobenzylchlorid und *p*-Bromphenylhydrazin (1 Mol. : 2 Mol.) werden in alkoholischer Lösung nach gegebener Vorschrift aufeinander einwirken gelassen. Nach einer Stunde scheiden sich blättchenförmige Kristalle von salzsaurem *p*-Bromphenylhydrazin ab. Beim Eintragen in Wasser scheidet sich ein dunkelrotes Öl aus, das beim Erkalten erstarrt. Die wässerige Flüssigkeit wird ausgeäthert, der Kristallkuchen zerrieben und mit Äther überschichtet. Ein roter Körper geht in Lösung, während ein schwerer löslicher, gelber Rückstand zurückbleibt. Beim Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die ätherische Lösung fällt ein voluminöser Niederschlag, welcher abgesaugt und mit Äther gewaschen wird. Aus Alkohol

umkristallisiert, erhält man weiße Nadeln vom unscharfen Zersetzungspunkt 190°. Es liegt das

Chlorhydrat des *o*-Nitrobenzyl-*p*-Bromphenylhydrazins vor.

0·3903 *g* Substanz ergaben 0·3623 *g* AgCl+AgBr. Hievon ergaben 0·2929 *g* des Niederschlages beim Erhitzen im Chlorstrom eine Gewichtsabnahme von 0·0391 *g*.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{13}H_{13}O_2N_3BrCl$ |
|---|---|---|
| Cl ....... | 10·02 | 9·9 |
| Br ....... | 22·07 | 22·32 |

Das Chlorhydrat wird mit verdünnter Kalilauge zersetzt, die sich abscheidenden Flocken abfiltriert und aus Alkohol umkristallisiert. Zitronengelbe monokline Kristalle vom Schmelzpunkte 118° (korr. 123°), welche mit dem vorhin erwähnten Rückstande identisch sind, der in der angewandten Menge Äther nur mäßig löslich war. Nach der Analyse ist die Substanz as.-*o*-Nitrobenzyl-*p*-Bromphenylhydrazin. Ausbeute 67% der theoretischen Menge.

0·1805 *g* Substanz ergaben bei $b = 739$ *mm*, $t = 20·5°$ 21·9 $cm^3$ feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{13}H_{12}N_{13}O_2Br$ |
|---|---|---|
| N........ | 13·51 | 13·04 |

Die vom Chlorhydrat befreite ätherische Lösung wird mehrmals mit Wasser zur Entfernung der Salzsäure ausgeschüttelt, getrocknet und der Äther zum größten Teile abdestilliert. Es fällt ein dunkelroter Körper aus. Derselbe bildet, aus heißem Eisessig und Alkohol umkristallisiert, dunkelrote Nadeln, welche je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 178 bis 182° (korr. 184 bis 189°) unter Zersetzung schmelzen. Nach den bisherigen Erfahrungen müßte der Körper für

*o*-Nitrobenzyliden-*p*-Bromphenylhydrazon gehalten werden. Das zur Vergleichung synthetisch aus *o*-Nitrobenzaldehyd und *p*-Bromphenylhydrazin dargestellte Hydrazon stimmte in seinen Eigenschaften mit dem als Nebenprodukt gefundenen Körper überein, sein Schmelzpunkt und der Mischungsschmelzpunkt beider liegt innerhalb der angegebenen Grenzen, so daß bei gleichzeitigem Erhitzen in demselben Bade gleichzeitig die Erscheinung der Zersetzung eintritt. Die Ausbeute des Nebenproduktes beträgt zirka 15% der theoretisch möglichen Menge.

0·1386 *g* Substanz ergaben bei $b = 736$ *mm*, $t = 18°$ 16·6 $cm^3$ feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{18}H_{10}N_3O_2Br$ |
|---|---|---|
| N........ | 13·39 | 13·12 |

Das zu erwartende

*p*-Bromphenyl-*o*-Nitrobenzyl-*o*-Nitrobenzalhydrazon konnte nicht isoliert werden, sei es, daß es sich überhaupt nicht bildet, sei es, daß die gebildete Menge zu unbeträchtlich ist. Dagegen gelang es leicht, es synthetisch darzustellen: 1 *g* *o*-Nitrobenzyl-*p*-Bromphenylhydrazin und $^1/_2$ *g* *o*-Nitrobenzaldehyd wurden in alkoholischer Lösung eine halbe Stunde am Rückflußkühler erhitzt. Es fällt in der Kälte ein gelbroter Körper aus, der, aus Alkohol oder heißem Eisessig umkristallisiert, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 162° (korr. 167°) bildet.

0·1602 *g* Substanz ergaben bei $b = 744$ *mm*, $t = 19°$ 17·7 $cm^3$ feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{20}H_{15}N_4O_4Br$ |
|---|---|---|
| N........ | 12·43 | 12·31 |

## Einwirkung von *p*-Nitrobenzylchlorid auf *p*-Bromphenylhydrazin.

1 Mol. *p*-Nitrobenzylchlorid läßt man auf 2 Mol. *p*-Bromphenylhydrazin in alkoholischer Lösung einwirken. Beim Ausäthern der in Wasser eingetragenen Reaktionsprodukte bleibt das

as.-*p*-Nitrobenzyl-*p*-Bromphenylhydrazin als in Äther fast unlöslich zurück. Es ist in Alkohol schwer löslich und läßt sich aus Benzol umkristallisieren. Gelbe Prismen vom Schmelzpunkt 140° (korr. 144°). Ausbeute 65% der Theorie.

0·1915 *g* Substanz ergaben bei $b = 745 \cdot 5$ *mm*, $t = 19°$ 22·6 $cm^3$ feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{13}H_{12}N_3O_2Br$ |
|---|---|---|
| N ......... | 13·30 | 13·04 |

Aus der ätherischen Lösung fällt beim Einleiten von Salzsäuregas eine geringe Menge des Chlorhydrates des sekundären Hydrazins, welches nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol weiße, schimmernde Blättchen vom Zersetzungsprodukte 217° darstellte. Die geringe Menge erlaubte keine quantitative Bestimmung.

Die ätherische Lösung wird mit Wasser ausgeschüttelt und der Äther teilweise abdestilliert. Es scheidet sich eine äußerst geringe Menge rotgelber Kristalle ab, welche aus Eisessig umkristallisiert und mit dem synthetisch aus *p*-Nitrobenzyl-*p*-Bromphenylhydrazin und *p*-Nitrobenzaldehyd dargestellten

*p*-Nitrobenzyl-*p*-Bromphenyl-*p*-Nitrobenzylidenhydrazon identifiziert wurden. Aus Eisessig kristallisieren ziegelrote Prismen aus vom Schmelzpunkte 177° (korr. 182 bis 183°).

0·1396 *g* Substanz ergaben bei $b = 748 \cdot 5$ *mm*, $t = 19 \cdot 5°$ 15·4 $cm^3$ feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{20}H_{15}N_4O_4Br$ |
|---|---|---|
| N ......... | 12·47 | 12·31 |

Nach dem vollständigen Verdunsten der vom Hydrazon befreiten ätherischen Lösung bleibt ein dunkelroter Rückstand, welcher bei längerem Stehen kristallinisch wurde. Aus heißem Eisessig kristallisiert er in drusenförmigen Gebilden, welche aus scharlachroten, flachen Nadeln vom Schmelzpunkte zirka 150° (korr. 156°) bestehen. Da der Körper für *p*-Nitrobenzyliden-*p*-Bromphenylhydrazon gehalten wurde, stellte ich dieses synthetisch aus *p*-Bromphenylhydrazin und *p*-Nitrobenzaldehyd in üblicher Weise dar: Rote, flache Nadeln vom Schmelzpunkt 148 bis 150° (korr. 154 bis 156°), welche, aus Eisessig umkristallisiert, sich mit dem als Nebenprodukt erhaltenen Körper als identisch erwiesen. Der Mischungsschmelzpunkt zeigte keine Depression. Die Ausbeute an diesem Nebenprodukte beträgt 10% der Theorie.

0·1530 *g* Substanz ergaben bei $b = 745\,mm$, $t = 18°$ 17·8 $cm^3$ feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{13}H_{10}O_2N_3Br$ |
|---|---|---|
| N ......... | 13·16 | 13·12 |

## Zusammenfassung.

Die bei der Einwirkung aromatischer Alkyle auf primäre Phenylhydrazine erhaltenen Reaktionsprodukte sind in nebenstehender Tabelle übersichtlich zusammengestellt.

Das Hauptprodukt dieser Einwirkungen ist demnach, wie auch in anderen Fällen, stets die asymmetrische, sekundäre Base. Als Nebenprodukt treten zwei Hydrazone auf. Das erste ist das Hydrazon des dem angewendeten Benzylchlorid, respektive substituierten Benzylchlorid, entsprechenden Benzaldehyds mit dem angewandten Phenylhydrazin; dieses Hydrazon ist von Paal und Bodewig als *o*-Nitrophenylmethanazobenzol

| I.[1] | II. | III. | IV. | V. | VI. |
|---|---|---|---|---|---|
| Benzylchlorid und Phenylhydrazin. | *o*-Nitrobenzylchlorid und Phenylhydrazin | *p*-Nitrobenzylchlorid und Phenylhydrazin. | Benzylchlorid und *p*-Bromphenylhydrazin. | *o*-Nitrobenzylchlorid und *p*-Bromphenylhydrazin. | *p*-Nitrobenzylchlorid und *p*- Bromphenylhydrazin. |
| as.-Benzylphenylhydrazin. Ausbeute: 70%. | as.-*o*-Nitrobenzylphenylhydrazin. Ausbeute 50 bis 60%. | as.-*p*-Nitrobenzylphenylhydrazin. Ausbeute: 70 bis 75%. | as.-Benzyl-*p*-Bromphenylhydrazin. Ausbeute: 65%. | as.-*o*-Nitrobenzyl-*p*-Bromphenylhydrazin. Ausbeute: 67%. | as.-*p*-Nitrobenzyl-*p*-Bromphenylhydrazin. Ausbeute: 65%. |
| — | *o*-Nitrobenzalphenylhydrazon. Ausbeute: 5%. | *p*-Nitrobenzalphenylhydrazon. Ausbeute: 4%. | — | *o*-Nitrobenzal-*p*-Bromphenylhydrazon. Ausbeute: 15%. | *p*-Nitrobenzal-*p*-Bromphenylhydrazon. Ausbeute: 10%. |
| Benzylidenbenzylphenylhydrazon. Ausbeute: 15%. | *o*-Nitrobenzylphenyl-*o*-Nitrobenzalhydrazon. Ausbeute: 20 bis 30%. | *p*-Nitrobenzylphenyl-*p*-Nitrobenzalhydrazon. Ausbeute: 5%. | *p*-Bromphenylbenzylbenzalhydrazon. Ausbeute: 10 bis 15%. | — | *p*-Nitrobenzylphenyl-*p*-Nitrobenzalhydrazon. Ausbeute: gering. |

1 Minunni, Gaz. *22* (2), 219; Ofner, Monatshefte für Chemie, *25*, 595 (1904).

interpretiert worden. Das zweite ist das Hydrazon desselben Aldehyds mit dem entstehenden asymmetrischen sekundären Hydrazin; dieses alkylierte Hydrazon haben Paal und Bodewig als ein Dialkylderivat des Phenylhydrazins aufgefaßt und Bis-*o*-Nitrobenzylphenylhydrazin genannt.

Das erstgenannte Hydrazon dürfte einem der im folgenden dargelegten Reaktionsfolgen, vielleicht auch beiden nebeneinander seine Entstehung verdanken:

1. Neben dem asymmetrischen bildet sich auch das symmetrische sekundäre Hydrazin, welches, wie schon Paal und Bodewig annahmen, durch einen nebenbei verlaufenden Oxydationsprozeß zu einer Azoverbindung oxydiert werden dürfte. Diese infolge des Atomkomplexes $—N{=}N—CH_2—$ labile Verbindung lagert sich jedenfalls in das entsprechende $—NH—N{=}CH—$ Hydrazon um, dessen Anwesenheit in vier der untersuchten sechs Fälle konstatiert wurde. Die Fälle, in welchen dieses Hydrazon nicht nachgewiesen werden konnte, sind jene, in welchen keine Nitroverbindungen zur Anwendung gekommen sind, während bei den übrigen Nitrosubstanzen an der Reaktion beteiligt gewesen sind; es ist daher sehr wahrscheinlich, daß die oxydierende Wirkung der Nitrogruppe hier eine wesentliche Rolle spielt.

2. Andrerseits wurde gezeigt, daß das asymmetrische, sekundäre Hydrazin unter dem oxydierenden Einfluß von Quecksilberoxyd sich ebenfalls in dasselbe Hydrazon umwandelt, wobei die intermediäre Bildung eines Diazoniumkörpers, der sich in die Azoverbindung und dann weiter in das Hydrazon umlagert, in diesem wie auch in früher beobachteten Fällen als sehr wahrscheinlich angenommen wird.

Für die Entstehungsweise des zweitgenannten alkylierten Hydrazons bieten Beobachtungen von R. Ofner[1] und Votoček und Vondraček[2] einen Anhaltspunkt. Der erstere hat gefunden, daß Phenylhydrazin im stande ist, im Glukosemethylphenylhydrazon den sekundären Methylphenylhydrazinrest zu verdrängen. Die letzteren beiden haben neben ähnlichen Beob-

---

[1] Berl. Ber., *37*, 3363 (1904).
[2] Berl. Ber., *37*, 3848 (1904).



achtungen gezeigt, daß in Hydrazonen die primären und asymmetrisch-sekundären Hydrazinreste sich gegenseitig verdrängen können, und zwar in der Weise, daß jener Rest eingeführt wird, dessen Hydrazin in bedeutendem Überschuß vorhanden ist. So ist ein Überschuß von essigsaurem Methylphenylhydrazin im stande, den einfachen Phenylhydrazinrest im Benzylidenphenylhydrazon zu verdrängen und führt zum Benzylidenmethylphenylhydrazon. Dementsprechend müßte nun im erstgenannten, einfachen Hydrazon der primäre durch den in bedeutendem Überschuß vorhandenen sekundären Phenylhydrazinrest verdrängt werden und ein Hydrazon entstehen, dessen Anwesenheit fast durchgehends beobachtet worden ist. In zwei Fällen, wo die Anwesenheit des erstgenannten Hydrazons (des primären Hydrazins) nicht konstatiert werden konnte, kann angenommen werden, daß die Verdrängung des primären Phenylhydrazinrestes durch den sekundären eine vollständige gewesen sei. Dagegen konnte im Falle V der Tabelle die Bildung des alkylierten Hydrazons auffallenderweise nicht konstatiert werden.

Die bei einer solchen Einwirkung eines aromatischen Alkyls auf ein primäres Hydrazin sich abspielenden Prozesse können an einem Beispiel etwa in nachstehender Weise formuliert werden:

$$2\,C_6H_5NH.NH_2 + C_6H_5.CH_2Cl$$

$$\swarrow \qquad \searrow$$

$$C_6H_5.NH.NH.CH_2.C_6H_5\,(+\,C_6H_5N_2H_3.HCl)$$

$$\downarrow +O$$

$$C_6H_5.N{=}N.CH_2.C_6H_5 \quad \nwarrow \quad \begin{matrix}C_6H_5\\ C_6H_5.CH_2\end{matrix}\!\!>N{=}N \quad \nwarrow +O$$

$$\downarrow$$

$$C_6H_5.NH{-}N{=}CH.C_6H_5 \; + \; \begin{matrix}C_6H_5\\ C_6H_5.CH_2\end{matrix}\!\!>N.NH_2\,(+\,C_6H_5.N_2H_3.HCl)$$

$$\downarrow$$

$$\begin{matrix}C_6H_5\\ C_6H_5.CH_2\end{matrix}\!\!>N{-}N{=}CH.C_6H_5\,(+\,C_6H_5N_2H_3)$$

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Guido Goldschmiedt, für die liebenswürdige Unterstützung, die er mir bei meinen Untersuchungen im vollsten Maße zu teil werden ließ, meinen innigsten Dank auszusprechen. Desgleichen fühle ich mich verpflichtet, einer verehrlichen »Gesellschaft zur Förderung deutscher Kunst, Wissenschaft und Literatur in Böhmen« für die zur Ausführung vorliegender Arbeit verliehene Subvention meinen Dank zu sagen.

---

# Über die Einführung von Jod in Tolylharnstoffe

von

**Paul Artmann.**

Aus dem Laboratorium für analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Juni 1905.)

Von den zahlreichen Methoden zur Einführung von Jod in das Molekül organischer Substanzen wurden in vorliegender Arbeit zwei mit Erfolg angewandt:

1. Die Jodierung mit naszierendem Jod und
2. die direkte Jodierung mit Jod und Quecksilberoxyd.

Die erstgenannte Methode hat Kekulé[1] als erster angewandt, indem er Salizylsäure und Jod in Natronlauge löste, wobei Natriumjodid und Natriumjodat entstand, aus welchem er durch Salzsäure Jod frei machte, das jodierend wirkte. R. Doht[2] hat diese Methode auf den Phenylharnstoff angewandt und so ein Monojodsubstitutionsprodukt desselben erhalten.

Die zweite Methode ist mit Erfolg von Hlasiwetz und Weselsky[3] sowie auch von Lippmann[4] durchgeführt worden.

## I. Jodierung mit Jod in statu nascendi.

### *A.* Darstellung des 3-Jod-6-Tolylharnstoffes.

15 *g* Orthotolylharnstoff, 32 *g* KJ und 21 *g* $KJO_3$ werden in 600 $cm^3$ siedendem Wasser gelöst und zu der eventuell

---

1 Annalen, *131*, 221.

2 Monatshefte für Chemie, *25*, 943.

3 Zentralblatt 1870, 63.

4 Comptes rendus, *53*, 968.

filtrierten Lösung 120 $cm^3$ konzentrierte HCl zugegossen, wobei fast sofort der Kolbeninhalt zu einem Kristallbrei gerinnt. Derselbe wurde abgesaugt, mit $SO_2$-haltigem Wasser zur Entfernung des Jods gewaschen und hierauf dreimal aus Alkohol und Wasser umkristallisiert.

Das so erhaltene Produkt bildet haarfeine, lange, weiße Nadeln, die in Eisessig, Pyridin und Alkohol leicht, in siedendem Wasser schwer, in Äther, Benzol und Ligroin gar nicht löslich sind.

Beim Erhitzen zersetzt sich die Substanz allmählich, ohne zu schmelzen, es gelingt jedoch, mit dem von A. Landsiedl[1] modifizierten Schmelzpunktsapparat den Schmelzpunkt scharf zu fixieren. Man erhitzt zu diesem Zwecke den Apparat bis etwa 2° unterhalb des Schmelzpunktes, führt dann das Schmelzpunktsröhrchen mit der Substanz ein. Der Körper schmilzt dann bei 218 bis 219° C., um sich sofort darauf zu zersetzen.

Die Ausbeute betrug 85% der Theorie.

Die Analyse des Produktes deutet auf einen Monojodtolylharnstoff, und zwar ergab der später angeführte Konstitutionsnachweis einen 3-Jod-6-Tolylharnstoff.

I. 0·236 *g* bei 100° C. getrockneter Substanz gaben 0·2987 *g* Kohlensäure und 0·0709 *g* Wasser.

II. 0·2008 *g* Substanz gaben 0·1714 *g* Jodsilber.

III. 0·1908 *g* Substanz entwickelten bei 16° C. und 753 *mm* Barometerstand 16·8 $cm^3$ Stickstoff.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | | Berechnet für $C_8H_9ON_2J$ |
|---|---|---|---|---|
| | I | II | III | |
| C | 34·52 | — | — | 34·78 |
| H | 3·34 | — | — | 3·26 |
| J | — | 46·13 | — | 46·0 |
| N | — | — | 10·32 | 10·14 |

Die Halogenbestimmung wurde auf Vorschlag des Herrn Prof. Dr. G. Vortmann in folgender Weise ausgeführt:

Ein gewöhnliches, auf der einen Seite zu einer Spitze ausgezogenes Verbrennungsrohr wird zur Hälfte mit körnigem, mit verdünnter $HNO_3$

[1] Die betreffende Mitteilung ist im Drucke.

gewaschenem und dann im Sauerstoffstrome ausgeglühtem Braunstein gefüllt. Die Spitze des Verbrennungsrohres ist mittels eines guten Korkstopfens mit einem kleinen Vorstoß verbunden, der an dem anderen Ende zu einer rechtwinkelig gebogenen engeren Röhre ausgezogen ist und ragt etwa 1 *cm* in den Vorstoß hinein.

Das engere Ende des Vorstoßes geht durch die eine Bohrung eines doppelt durchbohrten Stopfens, der den Hals eines kleinen Kolbens verschließt, und reicht bis nahe an den Boden des Kölbchens, in welchem sich etwa 50 $cm^3$ einer fünfprozentigen $NH_3$-Lösung befinden. Durch die zweite Stopfenbohrung ist ein Glasperlenrohr eingesetzt, welches mit derselben Lösung befeuchtet ist.

Die Substanz wird im Schiffchen in die Röhre eingebracht, welche in dem Teile, wo sich der Braunstein befindet, schwach rotglühend ist. Die Verbrennung geschieht im Sauerstoffstrom und wird der Rest der Joddämpfe nach vollständiger Verbrennung der Substanz durch einen Luftstrom in die Vorlage getrieben. Die Verbrennung ist in etwa 1 bis $1^1/_2$ Stunden beendet und wird nun das in dem Vorstoß befindliche Jod mit wässerigem $NH_3$ in den Kolben gespült. Der hiebei entstehende Jodstickstoff wird mit etwa 5 $cm^3$ einer dreiprozentigen Hydroperoxydlösung durch andauerndes Kochen zerstört, wobei jedoch nicht alles $NH_3$ entweichen darf; hierauf wird mit $HNO_3$ angesäuert und das Jod mit $AgNO_3$ in gewöhnlicher Weise gefällt.

Durch Kontrollanalysen, welche nach der gewöhnlichen Methode mit CaO ausgeführt wurden, konnte die Brauchbarkeit dieser Methode für C-, H-, N-, O- und J-haltige Substanzen nachgewiesen werden, während bei Gegenwart von Cl außer Jod zu hohe Werte gefunden wurden, da, wie Berthelot[1] nachwies, $MnCl_2$ in der Glühhitze durch O oder Luft in Manganoxyde und Cl zersetzt wird, was jedoch nicht quantitativ vor sich zu gehen scheint.

Es wurde z. B. auf diese Art der J-Gehalt im Jodoform mit 96·34% gefunden, gegen 96·7% der Theorie; im *p*-Jod-Phenylharnstoff 48·21% gegen 48·48 (berechnet).

Die Methode hat neben der rascheren Ausführbarkeit den Vorteil, das Abfiltrieren des unverbrannten Kohlenstoffes sowie die große Menge gelöster Ca-Salze und das dadurch bedingte große Volumen der zu fällenden Lösung zu umgehen. — Der Braunstein erwies sich nach 30 Bestimmungen als noch völlig brauchbar und brauchte, im Gegensatze zum Platinquarz, nicht eigens regeneriert zu werden.

## *B.* Darstellung des 2-Jod-5-Tolylharnstoffes.

In völlig analoger Weise wie der Orthoharnstoff wurde auch der Metatolylharnstoff jodiert. Die Ausbeute war nahezu die theoretische. Das so erhaltene Produkt hatte nach vier-

[1] Comptes rendus, *86*, 628.



maligem Umkristallisieren einen Schmelzpunkt von 187° C. Es bildet kurze, weiße Nadeln, die in heißem Wasser leichter löslich sind als die des 3-Jod-6-Tolylharnstoffes, sonst aber die gleichen Löslichkeitseigenschaften wie jener haben.

Auch hier ergab die Analyse einen Monojodtolylharnstoff, der sich als ein 2-Jod-5-Tolylharnstoff erwies.

I. 0·1535 *g* der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben 0·1943 *g* Kohlensäure und 0·0453 *g* Wasser.

II. 0·2748 *g* Substanz gaben 0·2335 *g* Jodsilber.

III. 0·1507 *g* Substanz gaben bei 18° C. und 757 *mm* Barometerstand 13·2 *cm*³ Stickstoff.

In 100 Teilen:

| | Gefunden I | Gefunden II | Gefunden III | Berechnet für $C_8H_9ON_2J$ |
|---|---|---|---|---|
| C .......... | 34·53 | — | — | 34·78 |
| H .......... | 3·28 | — | — | 3·26 |
| J .......... | — | 45·93 | — | 46·0 |
| N .......... | — | — | 10·29 | 10·14 |

## II. Jodierung mit J bei Gegenwart von HgO.

### *C.* Darstellung des 3-Jod-6-Tolylharnstoffes.

Entsprechend der Gleichung

$$2C_6H_4(CH_3)NH.CO.NH_2+HgO+2J_2 =$$
$$= 2C_6H_3J(CH_3)NH.CO.NH_2+HgJ_2+H_2O$$

wurde folgendermaßen vorgegangen:

5 *g* Orthotolylharnstoff werden in heißem Alkohol gerade gelöst und in diese Lösung 5 *g* frisch gefälltes Quecksilberoxyd eingetragen. Hierauf wird unter kräftigem Umschütteln eine Lösung von 8 *g* Jod in Alkohol allmählich eingetragen. Das Gemisch wird unter Rühren 10 bis 15 Minuten bei etwa 70 bis 75° stehen gelassen. Hierauf wird das überschüssige HgO und $HgJ_2$ abfiltriert, die alkoholische Lösung mit Wasser gefällt, wobei sie zu einem Kristallbrei gerinnt, der abgesaugt

und mit verdünnter KOH nachgewaschen wird, um überschüssiges Jod sowie nachträglich herausgefallenes $HgJ_2$ zu entfernen.

Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol und Wasser erhält man einen völlig an den 3-Jod-6-Tolylharnstoff erinnernden Körper, der unter den oben angegebenen Bedingungen bei 219° schmilzt und dieselben haarfeinen, weißen Nadeln zeigt. Er ist somit mit demselben identisch, was auch die Analyse bestätigte. Die Ausbeute ergab 90% der Theorie.

0·2326 *g* der bei 100° C. getrockneten Substanz lieferten 0·1987 *g* Jodsilber, was 46·18% J entspricht, gegenüber 46·0 der Theorie.

### *D.* Darstellung des 2-Jod-5-Tolylharnstoffes.

In gleicher Weise läßt sich auch der *m*-Tolylharnstoff jodieren, doch verläuft hier die Reaktion bereits bei gewöhnlicher Temperatur, während dort die Einhaltung einer Temperatur von 70 bis 75° für eine gute Ausbeute wesentlich ist. Das so erhaltene Produkt zeigte nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol und Wasser einen Schmelzpunkt von 187° und war auch in seinem übrigen Verhalten identisch mit dem oben erwähnten 2-Jod-5-Tolylharnstoff. Die Ausbeute war fast die theoretische.

Die Analyse ergab für 0·1644 *g* Substanz 0·1410 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet |
|---|---|---|
| J........... | 46·36 | 46·0 |

Die Jodierung des Paratolylharnstoffes nach einer dieser beiden Methoden gelang nicht, vielmehr konnte stets das unveränderte Ausgangsmaterial nahezu quantitativ zurückerhalten werden.

Aus dieser Tatsache konnte der Schluß gezogen werden, daß das Jod in den genannten Körpern wahrscheinlich in die zur $—NH—CO—NH_2$-Gruppe freie *p*-Stellung des Kernes tritt.

Um diese Vermutung zu bestätigen, soll im folgenden der Konstitutionsnachweis erbracht werden.

## III. Konstitutionsermittlung.

Um die Jodtolylharnstoffe aufzubauen, mußte von den entsprechenden Jodnitrotoluolen respektive Jodtoluidinen ausgegangen werden.

Zur Zeit sind von ersteren folgende dargestellt und identifiziert worden:

1. 2-Jod-5-Nitro-1-Methylbenzol durch A. Heynemann[1] und F. Reverdin.[2]
2. 3-Jod-?-Nitro-1-Methylbenzol,
3. 4-Jod-3-Nitro-1-Methylbenzol,
4. 4-Jod-2-Nitro-1-Methylbenzol, sämtliche durch A. Heynemann (l. c.).
5. 2-Jod-4-Nitro-1-Methylbenzol durch F. Reverdin (l. c.).
6. 6-Jod-2-Nitro-1-Methylbenzol durch E. Noelting.[3]

Die bis jetzt identifizierten Jod-Toluidine sind:

1. 4-Jod-2-Amido-1-Methylbenzol — A. Heynemann (l. c.).
2. 4-Jod-3-Amido-1-Methylbenzol — H. Glaßner.[4]
3. 6-Jod-2-Amido-1-Methylbenzol — E. Noelting (l. c.).

Für meine Zwecke schien nur das 2-Jod-5-Nitro-1-Methylbenzol, welches aus dem 2-Amido-5-Nitro-1-Methylbenzol nach Reverdin (l. c.) dargestellt wurde, geeignet. Das zweite für den Konstitutionsnachweis wertvolle 3-Jod-6-Nitro-1-Methylbenzol mußte erst dargestellt werden.

### 1. 3-Jod-6-Nitro-1-Methylbenzol.

25 *g* 3-Amido-6-Nitro-1-Methylbenzol wurden in konzentrierter Schwefelsäure gerade gelöst und auf etwa 300 *g* zerstoßenes Eis gegossen, wodurch das Ausgangsmaterial fein verteilt herausfiel. Es wurde mit der berechneten Menge Natriumnitrit diazotiert, wobei alles in Lösung ging. Die filtrierte Lösung wurde in eine auf 40° erwärmte Lösung von 28 *g* Jodkalium

---

[1] Annalen, *158*, 347.
[2] Berl. Ber., *30*, 3000.
[3] Berl. Ber., *37*, 1024.
[4] Berl. Ber., *8*, 560.

in 100 *cm*³ Wasser gegossen, was lebhafte Stickstoffentwicklung zur Folge hatte. Das Jodierungsprodukt scheidet sich nach 6 Stunden Stehenlassens vollständig ab.

Dasselbe wurde zweimal aus Alkohol und zweimal aus Ligroin umkristallisiert und hatte dann den Schmelzpunkt 84° C.

Es bildet feine, schwach orange gefärbte Nadeln, die sich in kochendem Wasser schwer, dagegen leicht in Alkohol, Äther und Benzol lösen und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Die Ausbeute betrug 70% der Theorie.

Die Analyse ergab ein Jodnitrotoluol.

I. 0·1458 *g* der im Exsikkator getrockneten Substanz gaben 0·1706 *g* Kohlensäure und 0·0405 *g* Wasser.
II. 0·2120 *g* Substanz gaben 0·1898 *g* Jodsilber.
III. 0·1267 *g* Substanz gaben bei 16° C. und 753 *mm* Barometerstand 6·1 *cm*³ Stickstoff.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | | Berechnet für $C_7H_6O_2NJ$ |
|---|---|---|---|---|
| | I | II | III | |
| C ........ | 31·81 | — | — | 31·94 |
| H .......... | 3·09 | — | — | 2·28 |
| J ........... | — | 48·4 | — | 48·27 |
| N .......... | — | — | 5·59 | 5·32 |

## 2. 3-Jod-6-Amido-1-Methylbenzol.

10 *g* Jod-Nitrotoluol werden mit Wasser zu einem feinen Brei zerrieben und dieser in eine in einem Kolben befindliche Lösung von 100 *g* Ferrosulfat in 500 *cm*³ Wasser gegossen, welche stark mit Ammoniak übersättigt ist. Der Kolben ist mit einem Bunsenventil versehen. Das Gemisch wurde etwa 8 Stunden bei 60 bis 70° stehen gelassen. Nach dieser Zeit war die Reduktion beendet und konnte die freie Base nach Zusatz von 10 *g* Kaliumhydroxyd mit überhitztem Wasserdampf übergetrieben werden, was äußerst langsam von statten ging. Die Ausbeute entsprach 60% der Theorie. Die Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure lieferte noch eine schlechtere Ausbeute.

Die Base geht anfangs stark verunreinigt über, später in Form von langen, weißen Nädelchen, welche gesondert gesammelt und aus Alkohol und Wasser umkristallisiert wurden. Sie schmolzen bei 91 bis 92° C. Die Base ist löslich in heißem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol und Ligroin.

Die Analyse deutet auf ein Jodtoluidin.

I. 0·1591 *g* der im Exsikkator getrockneten Substanz gaben 0·2091 *g* Kohlensäure und 0·0472 *g* Wasser

II. 0·1912 *g* Substanz gaben 0·1924 *g* Jodsilber.

III. 0·1390 *g* Substanz gaben bei 22° C. und 760 *mm* Barometerstand 7·4 $cm^3$ Stickstoff.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | | Berechnet für $C_7H_8NJ$ |
|---|---|---|---|---|
| | I | II | III | |
| C .......... | 35·85 | — | — | 36·05 |
| H .......... | 3·3 | — | — | 3·43 |
| J .......... | — | 54·4 | — | 54·5 |
| N .......... | — | — | 6·21 | 6·01 |

Die Salze des 3-Jod-6-Toluidins werden durch Wasser leicht hydrolytisch gespalten und zersetzen sich allmählich beim Liegen an der Luft.

$C_6H_3J(CH_3)NH_2.HCl$ wurde aus der ätherischen Lösung der Base durch Fällen mit Salzsäure dargestellt. Es ist in Alkohol und heißem Wasser unter teilweiser Zersetzung löslich, jedoch gelingt es, aus stark salzsäurehaltigem Wasser das Salz umzukristallisieren. Es bildet weiße, kurze Nadeln.

0·2938 *g* der im Exsikkator getrockneten Substanz gaben 0·1655 *g* Chlorsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_7H_9NClJ$ |
|---|---|---|
| HCl ........ | 13·95 | 13·53 |

$C_6H_3J(CH_3)NH_2.HNO_3$ wurde in analoger Weise wie das salzsaure Salz dargestellt; es bildet feine, viereckige Schüppchen.

0·2423 *g* des Salzes brauchten 7·63 $cm^3$ einer Natronlauge vom Titer 1 $cm^3$ = 0·0068 *g* $HNO_3$, um die an die Base gebundene Salpetersäure zu neutralisieren. Die Base schied sich hiebei aus, ohne jedoch auf den Indikator (Phenolphtaleïn) störend einzuwirken.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_7H_9O_3N_2J$ |
|---|---|---|
| $HNO_3$ ......... | 21·23 | 21·28 |

### 3. 2-Jod-5-Amido-1-Methylbenzol.

In gleicher Weise wie sub 2 wurde das 2-Jod-5-Nitro-1-Methylbenzol reduziert und gereinigt. Das so erhaltene 2-Jod-5-Toluidin bildet farblose Blättchen, die sich an der Luft allmählich unter Bräunung zu einer schmierigen Masse zersetzen. Es ist in heißem Wasser schwer löslich, löslich in Alkohol und Äther, leicht löslich in Eisessig, Benzol und Ligroin. Es schmilzt bei 98 bis 99° C.

Die Analyse stimmt mit der Theorie überein:

I. 0·1740 *g* der im Exsikkator getrockneten Substanz gaben 0·2280 *g* Kohlensäure und 0·0523 *g* Wasser.

II. 0·1830 *g* Substanz gaben 0·1860 *g* Jodsilber.

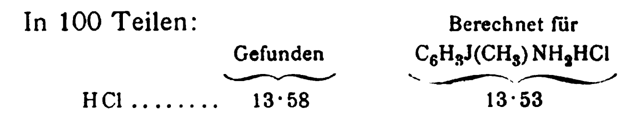
III. 0·2144 *g* Substanz gaben bei 20° C. und 750 *mm* Barometerstand 11·1 $cm^3$ Stickstoff.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | | Berechnet für $C_7H_8NJ$ |
|---|---|---|---|---|
| | I | II | III | |
| C .......... | 35·75 | — | — | 36·05 |
| H .......... | 3·34 | — | — | 3·43 |
| J........... | — | 54·95 | — | 54·5 |
| N .......... | — | — | 5·99 | 6·01 |

Das salzsaure Salz bildet kurze Nadeln und ist in Alkohol und heißem Wasser löslich.

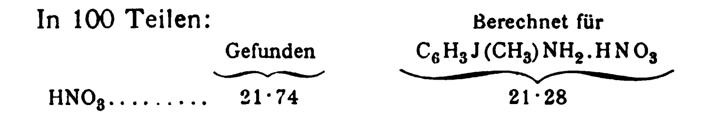
0·2190 *g* im Exsikkator getrockneter Substanz gaben 0·1202 *g* Chlorsilber.



In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_6H_3J(CH_3)NH_2HCl$ |
|---|---|---|
| HCl ........ | 13·58 | 13·53 |

Das salpetersaure Salz bildet fein verästelte Nädelchen, die in wässerigem Alkohol löslich sind.



In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_6H_3J(CH_3)NH_2.HNO_3$ |
|---|---|---|
| $HNO_3$ ......... | 21·74 | 21·28 |

### 4. 3-Jod-6-Acettoluid.

5 *g* 3-Jod-6-Amido-1-Methylbenzol wurden in Äther gelöst und zu dieser Lösung 20 *g* Essigsäureanhydrid gegossen. Die Lösung erwärmt sich hiebei stark (Unterschied vom 2-Jod-5-Amido-1-Methylbenzol) und gerinnt sehr bald zu einem Brei feiner, verfilzter Nädelchen, welche abgesaugt und mit schwacher Natronlauge gewaschen wurden.

Das Acetylprodukt wurde zweimal aus Alkohol umkristallisiert und zeigte dann den Schmelzpunkt von 161° bis 162° C.

Es bildet haarfeine, weiße Nädelchen, die in Alkohol und Äther leicht löslich sind, schwerer in heißem Wasser, gar nicht in Ligroin.

Die Analyse ergab ein Monoacetylprodukt:

I. 0·1251 *g* im Exsikkator getrockneter Substanz gaben 0·1800 *g* Kohlensäure und 0·0442 *g* Wasser.

II. Die Acetylbestimmung nach Wenzel[1] ergab, daß aus 0·2984 *g* Substanz 10·21 $cm^3$ Natronlauge (1 $cm^3$ = 0·0046 *g* $C_2H_3O$) von der überdestillierten Essigsäure verbraucht worden waren.

In 100 Teilen:

| | Gefunden I | Gefunden II | Berechnet für $C_9H_{10}ONJ$ |
|---|---|---|---|
| C .......... | 39·33 | — | 39·27 |
| H .......... | 3·92 | — | 3·63 |
| $C_2H_3O$ ...... | — | 15·75 | 15·63 |

[1] Monatshefte für Chemie, *18*, 659.

### 5. 2-Jod-5-Acettoluid.

5 *g* 2-Jod-5-Amido-1-Methylbenzol wurden mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid eine Stunde am Rückflußkühler gekocht, die Lösung hierauf in Wasser gegossen, wobei sich nach mehrstündigem Stehen das Acetylprodukt in weißen Nadeln absetzte.

Dieselben zeigten nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt von 132° C. Was die Löslichkeit anbelangt, so gelten hiefür die sub 4 gemachten Angaben.

Das Analysenergebnis bestätigt die Annahme eines Monoacetylderivates:

I. 0·1810 *g* der im Exsikkator getrockneten Substanz gaben 0·2618 *g* Kohlensäure und 0·0596 *g* Wasser.

II. 0·2668 *g* Substanz brauchten zur Neutralisation der abdestillierten Essigsäure 8·83 *cm*³ Natronlauge (1 *cm*³ = 0·0046 *g* $C_2H_3O$).

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_9H_{10}ONJ$ |
|---|---|---|---|
| | I | II | |
| C | 39·45 | — | 39·27 |
| H | 3·65 | — | 3·63 |
| $C_2H_3O$ | — | 15·23 | 15·63 |

### 6. 3-Jod-6-Tolylharnstoff.

Zur Darstellung dieses Körpers aus 3-Jod-6-Amido-1-Methylbenzol wurde der von R. Walther[1] eingeschlagene Weg benützt.

5 *g* 3-Jod-6-Amido-1-Methylbenzol wurden in 20 *g* Eisessig gelöst, hierauf eine kaltgesättigte Lösung von Kaliumcyanat rasch eingegossen, wobei mit Wasser gekühlt wurde. Das Ganze erstarrte zu einem Kristallbrei, der abgesaugt und mit schwacher Natronlauge gewaschen wurde.

Das Produkt wurde schließlich dreimal aus Alkohol und Wasser umkristallisiert und hatte dann den Schmelzpunkt 218° bis 219° C.

---

[1] Journal für prakt. Chemie, *59*, (2), 272.

Es bildet sehr feine, lange, weiße Nadeln und ist mit den unter I. *A* und II. *C* erhaltenen Jodierungsprodukten des Orthotolylharnstoffes identisch.

Die Analyse ergab:

I. 0·1642 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·2068 *g* Kohlensäure und 0·0432 *g* Wasser.

II. 0·2464 *g* Substanz gaben bei 18° C. und 750 *mm* Barometerstand 21·9 *cm*³ Stickstoff.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_8H_9ON_2J$ |
|---|---|---|---|
| | I | II | |
| C .......... | 34·35 | — | 34·78 |
| H .......... | 2·93 | — | 3·26 |
| N .......... | — | 10·31 | 10·14 |

## 7. 2-Jod-5-Tolylharnstoff.

Die Darstellung erfolgte analog der sub 6 genannten und hatte der zweimal aus Alkohol und Wasser umkristallisierte Harnstoff den Schmelzpunkt von 187° C.

Er bildet kurze, weiße Nadeln und ist mit den unter I. *B* und II. *D* angeführten Jodierungsprodukten des Metatolylharnstoffes identisch.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0·2284 *g* bei 100° C. getrockneter Substanz gaben 0·2877 *g* Kohlensäure und 0·0604 *g* Wasser.

II. 0·1336 *g* Substanz gaben bei 18° C. und 750 *mm* Barometerstand 12·1 *cm*³ Stickstoff.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_8H_9ON_2J$ |
|---|---|---|---|
| | I | II | |
| C .......... | 34·4 | — | 34·78 |
| H .......... | 2·94 | — | 3·26 |
| N .......... | — | 10·52 | 10·14 |

**8. Spaltung des Jodtolylharnstoffes mit Essigsäureanhydrid.**

Die Vermutung, daß nach R. Doht (l. c.) die Jodtolylharnstoffe durch anhaltendes Kochen mit Essigsäureanhydrid in die entsprechenden Jodacettoluide, Kohlensäure und Acetamid respektive Diacetamid gespalten werden, ergab sich auch hier als richtig.

Es wurden 10 *g* des sub I. *A* erhaltenen Jod-Orthotolylharnstoffes mit der achtfachen Menge Essigsäureanhydrid durch 6 Stunden am Rückflußkühler gekocht, das Reaktionsprodukt mit Alkohol dreimal zur Entfernung der Essigsäure eingedampft und aus viel heißem Wasser zweimal umkristallisiert.

Der so erhaltene Körper kristallisiert in langen, haardünnen, weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 161 bis 162° und erwies sich also mit dem 3-Jod-6-Acettoluid als identisch — ein weiterer Beweis, daß tatsächlich der obige Harnstoff 3-Jod-6-Tolylharnstoff ist.

Die Analyse bestätigte dies:

I. 0·2023 *g* im Exsikkator getrockneter Substanz gaben 0·2901 *g* Kohlensäure und 0·0669 *g* Wasser.

II. 0·2142 *g* Substanz gaben 0·1839 *g* Jodsilber.

III. 0·2764 *g* Substanz gaben bei 17° C. und 748 *mm* Barometerstand 12·7 $cm^3$ Stickstoff.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | | Berechnet für $C_9H_{10}ONJ$ |
|---|---|---|---|---|
| | I | II | III | |
| C | 39·2 | — | — | 39·27 |
| H | 3·68 | — | — | 3·63 |
| J | — | 46·42 | — | 46·18 |
| N | — | — | 5·32 | 5·08 |

Das Jodierungsprodukt des Metatolylharnstoffes lieferte, analog wie das Orthoprodukt behandelt, bei 132° schmelzende, weiße Nadeln, war also mit dem 2-Jod-5-Acettoluid identisch, wodurch ersteres sicher als ein 2-Jod-5-Tolylharnstoff identifiziert ist.

Die Analysenresultate waren die folgenden:

I. 0·1980 *g* der im Exsikkator getrockneten Substanz gaben 0·2832 *g* Kohlensäure und 0·0629 *g* Wasser.

II. 0·2692 *g* Substanz gaben 0·2312 *g* Jodsilber.

III. 0·2600 *g* Substanz gaben 11·9 *cm*³ Stickstoff bei 22° C. und 750 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | | Berechnet für $C_9H_{10}ONJ$ |
|---|---|---|---|---|
| | I | II | III | |
| C .......... | 39·02 | — | — | 39·27 |
| H .......... | 3·53 | — | — | 3·63 |
| J .......... | — | 46·3 | — | 46·18 |
| N .......... | — | — | 5·2 | 5·08 |

## IV. Acetylierung der Jodtolylharnstoffe.

Die Acetylierung der Jodtolylharnstoffe mit Essigsäureanhydrid gelingt nicht, da, wie oben erwähnt, die Harnstoffe hiebei zersetzt werden, ebenso erfolglos war der Versuch mit Acetylchlorid.

Eine viel mildere Art der Acetylierung ist die mit Acetylchlorid in Pyridinlösung, welche zuerst erfolgreich A. Einhorn und F. Hollandt[1] für Alkohole und Phenole angewandt haben. Bei den Harnstoffen ist diese Acetylierungsart R. Walther und St. Wlodkowski[2] gelungen, bei den Jodphenylharnstoffen R. Doht (l. c.).

5 *g* 3-Jod-6-Tolylharnstoff wurden in 120 *g* Pyridin unter Erwärmen gelöst, hierauf auf 0° abgekühlt, wobei sich der Harnstoff teilweise ausschied. Nun wurden tropfenweise 5 *g* Acetylchlorid hinzugegeben und mit dem neuen Zusatz stets gewartet, bis die Lösung sich wieder auf 0° abgekühlt hatte. Nach einstündigem Stehenlassen wurde vorsichtig auf dem Wasserbad erwärmt, wobei alles in Lösung ging, und endlich die Temperatur bis auf 80° gesteigert. Nach einer Stunde

---

[1] Annalen *301*, 95.

[2] Journal für prakt. Chemie, (2), *59*, 272.

wurde die Lösung auf 0° abgekühlt und in kaltes Wasser gegossen, wobei ein weißer, voluminöser Niederschlag ausfiel, welcher mit schwefelsäurehaltigem Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert wurde.

Das Acetylprodukt bildet sehr kleine, weiße, kurze Prismen vom Schmelzpunkte 234 bis 235°, wobei man wieder die sub I. *A* erwähnten Vorsichtsmaßregeln gebrauchen muß, da es sich bei langsamem Erhitzen allmählich ohne zu schmelzen zersetzt. Es ist in Wasser, Benzol, Ligroin und Äther nicht löslich, schwer löslich in Alkohol, dagegen leicht löslich in Pyridin und Eisessig.

Die Analyse spricht für ein Monoacetylderivat:

I. 0·1251 *g* im Exsikkator getrockneter Substanz gaben 0·1742 *g* Kohlensäure und 0·0362 *g* Wasser.

II. Die Acetylbestimmung nach Wenzel mißlang, wie auch R. Doht (l. c.) bei den acetylierten Jodphenylharnstoffen fand.

Dagegen gelang es, nach der Methode von H. Schiff[1] durch Verseifung mit frisch gefällter Magnesia Werte zu erhalten, welche mit den von der Theorie verlangten genügend übereinstimmten. Die Substanz wurde hiebei in Alkohol gelöst und dann mit der fünf- bis achtfachen Menge der Magnesiapaste und Wasser versetzt, wodurch erreicht wurde, daß die Substanz fein verteilt herausfiel und so sich inniger mit der Magnesia mischen ließ.

1·012 *g* Substanz gaben 0·1680 *g* $Mg_2P_2O_7$.

In 100 Teilen:

| | Gefunden I | Gefunden II | Berechnet für $C_{10}H_8O_2N_2J$ |
|---|---|---|---|
| C | 37·96 | — | 37·73 |
| H | 3·22 | — | 3·46 |
| $C_2H_3O$ | — | 12·81 | 13·52 |

2-Jod-5-Tolylharnstoff läßt sich auf die gleiche Weise acetylieren wie der eben erwähnte Harnstoff, nur darf man zur

[1] Annalen, *154*, 10.

Beendigung der Reaktion nicht höher als auf 50° erwärmen, da sonst dieselbe sehr stürmisch verläuft.

Aus Alkohol und Wasser umkristallisiert, erhält man sehr feine, weiße Nädelchen, welche zu Büscheln vereinigt sind und sich in Alkohol und Äther leichter lösen als das entsprechende 3-Jod-6-Tolylharnstoff-Acetylderivat. Der Schmelzpunkt liegt bei 170 bis 171°. Die Analyse ergab die Richtigkeit der Annahme eines Monoacetylderivates:

I. 0·1684 *g* im Exsikkator getrockneter Substanz gaben 0·2333 *g* Kohlensäure und 0·0546 *g* Wasser.
II. 0·2244 *g* Substanz gaben 0·0380 *g* $Mg_2P_2O_7$.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_{10}H_{8}O_2N_2J$ |
|---|---|---|---|
| | I | II | |
| C | 37·76 | — | 37·73 |
| H | 3·6 | — | 3·46 |
| $C_2H_3O$ | — | 13·07 | 13·52 |

## V. Zusammenfassung.

Aus vorliegenden Versuchen geht hervor, daß Jod sowohl in statu nascendi als auch bei Gegenwart von Quecksilberoxyd auf die Tolylharnstoffe in der Weise einwirkt, daß es in die zur Amidogruppe freie *p*-Stellung des Kernes tritt. Ist die Parastellung besetzt, so gelingt die Jodierung auf diesen beiden Wegen nicht.

Eine Bildung von an Jod reicheren Substanzen oder eine Substitution durch Jod in der Seitenkette konnte nicht beobachtet werden.

Bei der Anwendung des Jods in statu nascendi ist die unterjodige Säure das wirksame jodierende Agens, wie aus folgenden Gleichungen sich zeigen läßt:

*a)* $HJO_3 + 2HJ = 3HOJ.$

*b)* $3HOJ + 3C_6H_4(CH_3)NH.CO.NH_2 =$

$= 3C_6H_3J(CH_3).NH—CO—NH_2 + 3H_2O.$

Jodiert man jedoch mit Jod und Quecksilberoxyd, so ist der jodierende Bestandteil das sich intermediär bildende Quecksilberhypojodit

(1) $2HgO + 2J_2 = HgJ_2 + Hg(OJ)_2$.

(2) $2C_6H_4(CH_3)NH.CO.NH_2 + Hg(OJ)_2 =$
$= 2C_6H_3J(CH_3)NH.CO.NH_2 + H_2O + HgO$.

Aus (1) und (2) folgt die schon sub II. *C* erwähnte Gleichung:

$$2C_6H_4(CH_3)NH.CO.NH_2 + HgO + 2J_2 =$$
$$= 2C_6H_3J(CH_3)NH.CO.NH_2 + HgJ_2 + H_2O.$$

Tatsächlich verlaufen diese Reaktionen bei Anwendung stöchiometrischer Mengen fast quantitativ nach obigen Gleichungen.

Auf die intermediäre Bildung von unterjodiger Säure bei der Einwirkung von Jod auf Quecksilberoxyd in wässerigen oder in organischen Lösungsmitteln haben bereits Lippmann (l. c.) und andere[1] hingewiesen. Es laufen also die beiden in dieser Arbeit gewählten Jodierungsmethoden auf ein und dasselbe Prinzip hinaus: auf die intermediäre Bildung der kräftig jodierenden unterjodigen Säure respektive ihres Salzes und lassen sich die erwähnten Jodierungsarten unter dem gemeinsamen Titel der Jodierung mit unterjodiger Säure vereinen.

---

Ich beabsichtige, die noch fehlenden, theoretisch möglichen Jodtoluidine darzustellen, sowie deren Derivate und die Jodierung anderer Toluidinabkömmlinge zu untersuchen, weshalb ich mir dieses Arbeitsgebiet vorbehalten wissen möchte.

---

[1] Vergl. ferner: Taylor, Chem. News, *76*, 27; Orton und Blackmann, Journ. chem. Soc., *77*, 835; Van Leent, Zeitschr. für analyt. Chemie, *43*, 661; A. Skrabal, Ch. Ztg. 1905, 550.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Georg Vortmann, sei für seine werktätige Unterstützung bei dieser Arbeit, sowie Herrn Dozenten Dr. F. Böck für seine Hilfe mit Rat und Tat aufrichtigst gedankt.

Schließlich bin ich auch Herrn Ingenieur R. Doht für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für die Überlassung des Arbeitsgebietes zu großem Danke verpflichtet.

---

# Beiträge zur Chemie der Sklerodermeen

von

**M. Bamberger** und **A. Landsiedl.**

Aus dem Laboratorium für allgemeine Experimentalchemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Juni 1905.)

## I. Lycoperdon Bovista.

Gelegentlich einer früheren Untersuchung[1] haben wir im Capillitium ausgereifter Exemplare von *Lycoperdon Bovista* sowie einiger anderer *Lycoperdon-Arten* Harnstoff nachgewiesen. Das bemerkenswerte Vorkommen dieses bis dahin im Pflanzenreiche noch nicht beobachteten Stoffes in den genannten Pilzen veranlaßte uns, Boviste in verschiedenen Wachstumsstadien zu untersuchen, um über den Zeitpunkt des Auftretens sowie eventuell auch über die Art der Entstehung des Harnstoffes Aufschluß zu gewinnen. Indessen wurde unsere erste Beobachtung durch eine auf Veranlassung des Geh. Regierungsrates E. Schmidt von R. Gaze[2] ausgeführte Untersuchung bestätigt und überdies konstatiert, daß der Harnstoff bereits im unreifen Bovist vorhanden ist. Dieser letztere Nachweis gelang uns wohl nicht, was jedoch in dem Gange unserer Untersuchung gelegen sein dürfte; dagegen fanden wir den Harnstoff in der wässerigen Flüssigkeit, welche beim Eintritt der Reife durch die Differenzierung des Hymeniums zur Ausscheidung gelangt.

Im folgenden geben wir in Kürze den Verlauf unserer Untersuchung.

---

[1] Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien, Bd. CXII, Abt. IIb, März 1903; Monatshefte für Chemie 1903, p. 218.

[2] Archiv der Pharm. 1905, p. 79.

Zwei unreife, aus dem Pitztale in Tirol stammende Boviste von je 3 bis 4 *kg* wurden drei Tage nach dem Einsammeln in kleine Stücke zerschnitten, in 96 %igem Weingeist eingelegt und unter Luftabschluß einige Wochen stehen gelassen. Der gebildete Extrakt *(A)* wurde koliert und abgepreßt und der Preßrückstand sofort mit 96 %igem Weingeist ausgekocht (Extrakt *B*).

### Untersuchung des Extraktes *A*.

Von diesem wurde der Alkohol abdestilliert und die übrig bleibende wässerige Lösung nach dem Abfiltrieren der ausgeschiedenen fettigen Masse mit Äther ausgeschüttelt. Die von der ätherischen Lösung — welche beim Verdunsten ein schweres, dunkel rotbraunes, den eigentümlichen urinösen Geruch des reifen Bovistes aufweisendes Öl hinterläßt — getrennte wässerige Flüssigkeit wurde hierauf mit Bleiessig gefällt und das Filtrat vom Bleiniederschlage mit Merkurinitrat im Überschuß versetzt. Der dabei entstandene flockige Niederschlag *(a)* wurde sofort abfiltriert, gewaschen und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das Filtrat vom Schwefelquecksilber ergab, mit Ammoniak neutralisiert, beim Eindunsten einen dicken Sirup, der beim Erkalten zu einem braunen Gummi erstarrte. Dieses wurde mit wenig Wasser aufgenommen, neuerdings mit Bleiessig gefällt, die vom Bleiniederschlage getrennte Lösung mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, das bleifreie Filtrat mit Ammoniak bei gelinder Wärme zum Sirup konzentriert und der Kristallisation überlassen. Hiebei schied sich eine schleimige Masse aus, aus deren mit etwas Ammoniak versetzter, heißer, wässeriger Lösung feine, zu Büscheln und Garben vereinigte Nadeln kristallisierten. Da sich zeigte, daß diese Kristallmasse zum Teile aus Tyrosin bestand, wurde dieselbe mit 96 %igem Weingeist ausgekocht und die weingeistige Lösung zur Trockene verdunstet. Aus der heißen wässerigen Lösung des Trockenrückstandes schieden sich beim Erkalten nur feine, lange, zu Büscheln vereinigte Nadeln aus, während die geringe, beim Auskochen mit Weingeist in Lösung gegangene Tyrosinmenge in der Mutterlauge blieb.

Diese Nadeln waren weiß, seidenglänzend, enthielten viel Stickstoff und waren nicht ohne Zersetzung schmelzbar. Im Kapillarröhrchen erhitzt, färbten sich dieselben gegen 215° gelb und gegen 240° dunkelbraun, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Natronlauge, gehen sie in konzentrierte Schwefelsäure mit gelbroter Farbe über. Mit verdünnter Salpetersäure (1:1) verdunstet, geben sie einen zitronengelben Rückstand, der durch Ammoniak nur wenig dunkler, durch Natronlauge aber tief rotgelb gefärbt wird. Mit Mörner's Tyrosinreagens geben dieselben beim Kochen eine intensiv gelbbraune Lösung, ebenso mit verdünnter Schwefelsäure allein. Ihre wässerige Lösung gesteht, wenn sie nicht zu stark verdünnt ist, mit Silbernitrat sofort zu einer durchsichtigen Gallerte, während in verdünnten Lösungen eine nur schwer wahrnehmbare, gallertig-flockige Ausscheidung erfolgt, die bei Zusatz von Barytwasser in einen weißen, opaken Niederschlag übergeht. Mit Bleiessig gibt die wässerige Lösung der Substanz nur Trübung, aber bei nachherigem Zusatz eines Tropfens Ammoniak eine starke, weiße, flockige Fällung. In der mit Schwefelsäure angesäuerten wässerigen Lösung gibt Phosphorwolframsäure einen gelben, pulverig-flockigen Niederschlag.

Die Elementaranalyse ergab das folgende Resultat:

I. 0·1916 *g* der bei 108° getrockneten Substanz ergaben bei der Verbrennung 0·2852 *g* Kohlensäure und 0·0820 *g* Wasser.

II. 0·0919 *g* der bei 103° getrockneten Substanz gaben 20·8 $cm^3$ Stickstoff bei 15° C. und 758 *mm*.

In 100 Teilen somit:

| | |
|---|---|
| C ......... | 40·59 |
| H ......... | 4·79 |
| N ......... | 26·24 |

Leider verfügten wir nicht über genug Material, um diesen Körper näher untersuchen zu können.

Das Filtrat vom Merkurinitratniederschlage *a* (p. 644) trübte sich nach kurzem Stehen wieder und schied nun einen

rötlichgelben, feinkrümligen Niederschlag aus, der nach mehrtägigem Stehen abfiltriert, gewaschen und mit Schwefelwasserstoff behandelt wurde. Das vom Schwefelquecksilber heiß getrennte Filtrat ergab, mit Ammoniak versetzt, beim Eindunsten auf dem Wasserbade weiße, kristallinische Krusten, deren heiße, wässerige Lösung beim Erkalten zu einem Brei nadelförmiger Kristalle gestand, welche durch Umkristallisieren aus Wasser und ammoniakhaltigem Weingeist weiter gereinigt und schließlich vollkommen farblos erhalten wurden. Die feinen, zu Garben vereinigten Nadeln hatten ganz das charakteristische Aussehen des Tyrosins und zeigten auch sonst alle Eigenschaften dieses Stoffes; so gaben dieselben sowohl die Hofmann'sche als auch Piria'sche und Mörner'sche Tyrosinreaktion und beim Kochen ihrer wässerigen Lösung mit Kupferoxyd das charakteristische, schwer lösliche Kupfersalz.

Das auf diesem Wege erhaltene Tyrosinquantum stellte die Hauptmenge dar; kleine Mengen dieses Körpers wurden bei anderen im Verlaufe der Untersuchung vorgenommenen Fällungen erhalten, so daß schließlich insgesamt zirka $2 \cdot 5 g$ davon resultierten, was, auf frischen Pilz berechnet, einem Gehalte von zirka $0 \cdot 03\,^0/_0$ entspricht.

## Untersuchung des Extraktes *B*.

Der durch Absaugen und Pressen heiß vom ungelösten Rückstande getrennte Extrakt schied beim Erkalten zirka $8 g$ eines fettigen, mit nadel- und plättchenförmigen Kristallen durchsetzten Niederschlages *(b)* ab, der abgesaugt wurde. Derselbe erwies sich als stickstoffhaltig und entwickelte beim Schmelzen, unter Bräunung, Ammoniak.

Wie ein Versuch ergab, ließ sich diese Ausscheidung durch heißen Äther glatt in einen löslichen, stickstofffreien und einen unlöslichen, stickstoffhaltigen Anteil zerlegen.

### 1. Untersuchung des stickstofffreien Anteiles.

Die heiße ätherische Lösung desselben schied beim Erkalten und teilweisen Verdunsten feine, nadelförmige, mit viel krümligen Partikeln gemengte Kristalle aus, welche mit der

später erwähnten, aus dem Filtrate von *b* erhaltenen Kristallisation, die wesentlich dasselbe, und zwar ein cholesterinartiges Verhalten zeigte, vereinigt wurden.

Wie sich ergab, bestand die gesamte Kristallmasse aus einem Gemenge mehrerer, zum Teile einander sehr ähnlicher und schwer zu trennender Körper, unter denen, wie sich leicht nachweisen ließ, eine mit Tanret's Ergosterin nahe verwandte oder damit identische Substanz vorhanden sein mußte.

Durch eine sehr mühsame fraktionierte Krisallisation aus Äther, Essigester und Alkohol gelang es uns schließlich auch zwei ergosterinartige Körper von konstantem Schmelzpunkte zu isolieren. Leider war aber die Menge derselben so gering, daß wir uns auf das Studium einiger Reaktionen beschränken mußten.

Beide Substanzen zeigen im wesentlichen das von Tanret[1] und Gérard[2] für das Ergosterin angegebene Verhalten, weichen aber in ihren Schmelzpunkten, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, nicht unbedeutend von dem Ergosterin dieser beiden Forscher ab.

| | Schmelzpunkt |
|---|---|
| Ergosterin von Tanret und Gérard[3].......... | 154 |
| Ergosterin I von Bamberger und Landsiedl .. | 158—159° |
| » II » » » » .. | 163·5—164° |

Hofmann[4] erhielt ergosterinartige Körper aus *Boletus edulis*, *Agaricus campestris* und *Cantharellus cibarius* mit den Schmelzpunkten 160°, beziehungsweise 158°.

E. Schulze und Barbieri[5] stellten aus Keimlingen der gelben Lupine *(Lupinus luteus)* unter anderem einen cholesterinartigen Körper vom Schmelzpunkte 158 bis 159°, den sie Caulosterin benannten, dar. Es ist jedoch über denselben zu wenig bekannt, um einen Vergleich anstellen zu können.

---

1 Ann. chim. phys. (6), *20*, 289.

2 Comptes rend. *121*, 723.

3 Journ. de pharm. (5) *23*, 7.

4 Über die chem. Bestandteile einiger Pilze. Inaug.-Dissertat. Zürich 1901, p. 31 und 39.

5 Journ. f. prakt. Ch. (2) *25*, 165.

Dagegen beschreibt Hofmann[1] eingehend einige charakteristische Reaktionen, welche seine Ergosterine gaben, und da unsere Präparate dieselben in genau übereinstimmender Weise zeigen, so könnte an eine Indentität dieser Körper gedacht werden, zumal die Unterschiede in den Schmelzpunkten immerhin durch geringe Verunreinigungen verursacht sein können.

Unsere Ergosterine kristallisieren aus Äther in langen, gestreiften Nadeln, die in heißem Äther leicht, in kaltem viel weniger und in Alkohol noch weniger, dagegen in Chloroform sehr leicht löslich sind. Versetzt man die warme ätherische Lösung mit zirka $^1/_3$ Volumen Alkohol und stellt zur freiwilligen Verdunstung, so erfolgt die Ausscheidung in sehr schönen Nadeln; aus heißem Weingeist erhält man dünne sechseckige Plättchen mit rhombischer Fläche, welche bei I (siehe Tabelle p. 647) langgestreckt, bei II ziemlich gleich breit und lang sind.

Beide Substanzen sind in konzentrierter Schwefelsäure leicht löslich; die rein gelbbraune Lösung läßt beim Ausschütteln mit Chloroform dieses ungefärbt und gibt mit Wasser eine grüne Ausscheidung, wie dies nach Tanret beim Ergosterin der Fall ist. Wie wir fanden, geht die letztere beim Ausschütteln mit Chloroform mit dunkel smaragdgrüner Farbe in Lösung, während die überstehende wässerige Schwefelsäure leicht milchig getrübt erscheint. Reines animalisches Cholesterin, welches wir der Güte des Herrn Prof. Suida verdankten, gab bei gleicher Behandlung eine kaum merklich grün gefärbte Chloroform-, aber stark milchig getrübte Schwefelsäureschicht. Versetzt man bei unseren Ergosterinen die von der wässerigen Schwefelsäure getrennte Chloroformlösung mit einem Tropfen Ammoniak, Natronlauge oder kohlensaurem Natron etc., so geht die grüne Farbe derselben sofort in ein helles Rotbraun über.

Die zuerst von Hesse[2] für das Cholesterin und Phytosterin angegebene und von Gérard (l. c.) in modifizierter Form auf das Ergosterin angewendete Reaktion (Schütteln der Chloroform-, nach Gérard Kohlenstofftetrachloridlösung mit Schwefel-

---

[1] L. c. p. 32.

[2] Ann. chem. Pharm. *211*, 286.



säure von 1·76 spezifisches Gewicht) geben unsere Substanzen in folgender Weise: Das Gemisch der Tetrachloridlösung mit etwa dem gleichen Volumen der Schwefelsäure färbt sich rasch gelbrot dann himbeerrot und die sich abscheidende Schwefelsäure bräunlichgelb. Im Verlaufe von etwa einer Stunde verfärbt sich die Tetrachloridlösung durch Violett in Grün und wird schließlich fast farblos gelb, während die Schwefelsäurelösung ihre ursprüngliche bränlichgelbe Färbung nahezu unverändert beibehält. Wird Chloroform anstatt Kohlenstofftetrachlorid genommen, so geht die Reaktion ganz ähnlich vor sich. Verschieden verhalten sich die beiden Lösungsmittel aber dann, wenn man anstatt ungefähr des gleichen Volumens Schwefelsäure nur einen Tropfen zusetzt, indem in diesem Falle die Rotfärbung nur in der Kohlenstoffchloridlösung deutlich auftritt.

Einen höchst charakteristischen, auch von Hofmann (l. c. p. 32) an seinem Präparate beobachteten Verlauf nimmt die Liebermann-Burchard'sche Reaktion[1] bei unseren Substanzen, indem beim Zusatz der konzentrierten Schwefelsäure zu der vorschriftsmäßig mit Essigsäureanhydrid versetzten Chloroformlösung sofort eine sehr intensive blutrote Färbung eintritt, die in wenigen Sekunden durch Purpur, Violett und Blau in Dunkelsmaragdgrün übergeht, das lange bestehen bleibt. In ganz gleicher Weise geht die Reaktion vor sich, wenn anstatt Chloroform Kohlenstofftetrachlorid genommen wird.

Mit dem Hirschsohn'schen Reagens[2] (einer konzentrierten Auflösung von Trichloressigsäure in Salzsäure von 1·12 spezifisches Gewicht) erhielten wir die folgende Reaktion: In wenigen Minuten gelb bis bräunlichgelbe Färbung, die im Verlaufe mehrerer Stunden in Blutrot übergeht.

Vergleichsweise haben wir diese Reaktionen auch mit reinem animalischen Cholesterin angestellt. Das Resultat dieser Versuche geben wir in der folgenden Zusammenstellung.

1. Hesse'sche Reaktion: Chloroformlösung in einigen Minuten blutrot, Schwefelsäure hell bräunlichgelb.

---

[1] H. Burchard, Beiträge zur Kenntnis der Cholesterine. Rostock 1889.

[2] Pharmazeut. Zentralhalle, *43*, 357; Chem. Zentralbl. 1902, II, 479.



2. Gérard'sche Reaktion: Kohlenstofftetrachloridlösung schwach rötlichgelb, Schwefelsäure farblos, stark milchig getrübt.

3. Liebermann-Burchard'sche Reaktion: Beim Zusatz der konzentrierten Schwefelsäure tritt erst in einigen Sekunden eine blauviollette, sehr rasch durch Blau in Spangrün übergehende Färbung ein.

4. Hirschsohn'sche Reaktion: In einigen Minuten rötlichgelb, in etwa $^1/_2$ Stunde blutrot und nach 5 bis 6 Stunden lila gefärbt.

Schließlich bemerken wir noch, daß wir eine Veränderlichkeit unserer Präparate auch bei mehrmonatlichem Liegen an der Luft, wie sie Tanret und Gérard[1] für ihr Ergosterin angeben, nicht beobachten konnten.

Das Filtrat von der Ausscheidung *b* (p. 646) schied nach dem Abdestillieren des Alkohols, bis auf etwa $^1/_4$ seines Volumens, beim Stehen in der Kälte eine dicke, ölige, mit nadel- und plättchenförmigen Kristallen durchsetzte Masse ab, welche mit wenig Äther aufgenommen wurde. Hiebei ging hauptsächlich der ölige Anteil in Lösung, während die Kristallmasse zum größten Teil ungelöst zurückblieb; der in Lösung gegangene Anteil derselben wurde seiner Hauptmenge nach durch langsames Verdunsten des Äthers wiedergewonnen und die gesamte Kristallmenge schließlich mit der aus dem ätherischen Auszug von *b* (p. 646) erhaltenen Kristallisation vereinigt.

## 2. Untersuchung des stickstoffhaltigen Anteiles.

Derselbe trocknete beim Verdunsten des anhaftenden Äthers zu einer bräunlichen, wachsartigen Masse ein, welche beim Auskochen mit Chloroform zu einer dicken Gallerte aufquoll, die nach Entfernung der Chloroformlösung zu bräunlichgelben, sich fettig anfühlenden Klumpen eintrocknete. Diese wurden fein zerrieben, mit absolutem Alkohol heiß extrahiert und der ungelöst gebliebene Rückstand mit dem der Menge nach viel geringeren, gleichartigen Produkte, welches durch Auskochen des Verdunstungsrückstandes der Chloroform-

[1] Ann. chim. pharm. (5) *23*, 11.

lösung mit Äther und absolutem Alkohol gewonnen wurde, vereinigt.

Die Lösung dieser Rückstände in heißem Eisessig gab, mit heißem Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt, beim Erkalten eine feinkrümlige Ausscheidung, die gewaschen und im Exsikkator getrocknet, ein lockeres weißes Pulver darstellte, das sich als stickstoffhaltig, aber phosphor- und schwefelfrei erwies, von kaltem Wasser nur schwer benetzt wurde und beim Kochen damit einen Kleister gab, der einen spermaähnlichen Geruch besaß. Unlöslich in kalter Natronlauge sowie konzentrierter Schwefelsäure, wird es von letzterer beim Erwärmen unter Bräunung rasch zersetzt. Bei kurzem Kochen mit verdünnter (2%iger) Schwefelsäure erfolgt Zersetzung unter Bildung einer Substanz, die Fehling'sche Lösung beim Erhitzen reduziert.

Beim raschen Erhitzen im Probierröhrchen schmilzt der Körper, nach vorhergehender Bräunung, unter Entwicklung eines an verbranntes Fettt erinnernden Geruches.

Beim Erhitzen im Kapillarröhrchen färbt sich derselbe gegen 165° gelb und schmilzt je nach der Dauer des vorangegangenen Erhitzens bei 180 bis 200° zu gelbbraunen Tropfen.

Die Elementaranalyse desselben lieferte das folgende Ergebnis.

I. 0·1018 *g* bei 98° getrocknete Substanz gaben 0·2407 *g* Kohlensäure und 0·1037 *g* Wasser.

II. 0·2340 *g* bei 98° getrocknete Substanz gaben 3 $cm^3$ Stickstoff bei 15° C. und 752 *mm*.

In 100 Teilen somit:

| | |
|---|---|
| C........ | 64·48 |
| H ....... | 11·41 |
| N ....... | 1·48 |

Diese Zusammensetzung sowie die übrigen Eigenschaften, welche dieser Körper besitzt, scheinen darauf hinzuweisen, daß derselbe zur Gruppe der Cerebroside gehört, deren Repräsentanten bisher nur im Tierreiche und auch da nur in

wenigen Organen (Gehirn, Nervenmark etc.) beobachtet wurden.

Leider war die Menge an Substanz, über welche wir verfügten, zu gering, um die Untersuchung zu einem entscheidenden Abschluß bringen zu können, und muß dieser daher einer folgenden Arbeit vorbehalten bleiben.

Als Resultat dieser Arbeit ergibt sich somit:

1. Die im Bovist beim Eintritt der Reife zur Ausscheidung gelangende wässerige Flüssigkeit enthält Harnstoff.

2. Der junge Bovist enthält cholesterinartige Körper, von denen zwei zur Gruppe des Ergosterins gehörig und bei 158 bis 159°, beziehungsweise 163·5 bis 164° schmelzend, isoliert wurden.

3. Derselbe enthält eine noch nicht näher identifizierte, sehr stickstoffreiche, in feinen Nadeln kristallisierende und

4. eine anscheinend zur Gruppe der Cerebroside gehörige Substanz.

5. Derselbe enthält neben anderen Aminosäuren auch Tyrosin.

---

# Studien über Dioxydesoxybenzoine

von

**Friedrich Finzi.**

**Aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe an der k. k. Technischen Hochschule in Wien.**

**(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Mai 1905.)**

Von den verschiedenen isomeren Dioxydesoxybenzoinen, die theoretisch möglich sind, ist bis jetzt nur das von C. Bülow und H. Grotowsky[1] dargestellte Dioxydesoxybenzoin bekannt. Bei ihren Studien der Darstellung und der Spaltung von Benzopyranolabkömmlingen ist ihnen die Kondensation von Resorcin mit Phenylacetylacetophenon $C_6H_5.CH_2CO.CH_2COC_6H_5$ zu einem Körper der empirischen Formel $C_{22}H_{16}O_2$ gelungen, den sie als 2-Phenyl-4-Anhydrobenzyl-7-oxy [1, 4-Benzopyranol] bezeichnen (Formel I),

CH O
OHC C C.$C_6H_5$
CH C CH
CH C = CH.$C_6H_5$

CH O
HC C C.$C_6H_5$
HC C C
C C = CH.$C_6H_5$
CH

von dem sie aber sagen (a. a. O. S. 1526), daß ihm auch die Formel II zukommen könnte.

Dieses Benzopyranolderivat wird durch Kalilauge nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Benzopyranolderivat}}{C_{22}H_{16}O_2} + 2H_2O = \underset{\text{Acetophenon}}{CH_3COC_6H_5} + \underset{\text{Dioxydesoxybenzoin}}{C_6H_5.CH_2CO.C_6H_3(OH)_2}$$

gespalten.

[1] Berl. Ber. *35*, 1519.

Je nach der Formel I oder II kommt nun dem bei der Reaktion gebildeten Dioxydesoxybenzoin die aufgelöste Formel

(1) $C_6H_5-CH_2-CO-C_6H_3(OH)OH$,

respektive

(2) $C_6H_5-CH_2-CO-C_6H_3(OH)(OH)$

zu. Bülow und Grotowsky glauben der Analogie[1] nach schließen zu dürfen, daß dem auftretenden Dioxydesoxybenzoin die Formel (1) zukommt und sie bezeichnen es daher als ω-Phenylresacetophenon.

Herr Prof. Dr. W. Suida veranlaßte mich, die Dioxydesoxybenzoine synthetisch darzustellen. Es sollte untersucht werden, ob bei der Darstellung der Dioxydesoxybenzoine, die ja auch als Dioxyketone aufgefaßt werden können, jene Reaktionen zum Ziele führen, welche bereits vielfältig für Ketonsynthesen verwendet wurden.

Es kamen bei vorliegenden Studien besonders zwei Verfahren in Betracht.

1. Die ältere von Nencki und Sieber angegebene Methode der Vereinigung von Fettsäuren und Phenolen mit Hilfe von Zinkchlorid.

2. Die Reaktion von Friedel und Crafts ausgehend von Säurechloriden und Kohlenwasserstoffen unter Verwendung von Aluminiumchlorid als Kondensationsmittel.

Nach der ersten Methode gelang es durch Kondensation von Eisessig mit den isomeren Dioxybenzolen die entsprechenden Oxyketone das Acetobrenzcatechin,[2] das Resacetophenon[3] und das Chinacetophenon,[4] darzustellen. Aber

[1] Bei der Spaltung der dureh Kondensation von Resorcin mit Acetylaceton (Berl. Ber. *34*, 1201), beziehungsweise Benzoylaceton erhaltenen Benzopyranolderivate ist die Entstehung von Resacetophenon mit Sicherheit nachgewiesen worden.

[2] J. russ., *25*, 157.

[3] J. pr. Ch. [*2*], *23*, 147.

[4] J. pr. Ch. [*2*] *23*, 547.

speziell bei der Kondensation mit Resorcin machten Nencki und Sieber aufmerksam, daß auch fluoreszierende Farbstoffe[1] entstehen können, wenn die Reaktionstemperatur über 150° C. gesteigert wird.

Als α-substituierte Essigsäure wurde die Phenylessigsäure auch schon zu ähnlichen Kondensationen benützt; so entsteht aus ihr und Phloroglucin mit Zinkchlorid ein Trioxyketon[2] und Cohn[3] hat aus Phenylessigsäure und Resorcin einen Farbstoff, das Resorcinphenylaceteïn

$$C_6H_5CH_2C \begin{cases} C_6H_3 \begin{cases} O \\ OH \end{cases} \\ C_6H_3(OH)_2 \end{cases}$$

erhalten, indem er beide Komponenten mit Zinkchlorid zusammenschmolz und 8 bis 10 Stunden auf eine Temperatur von 170 bis 180° C. erhitzte.

»Wie mit Resorcin«, schreibt Cohn (a. a. O. S. 399), »so kondensiert sich Phenylessigsäure auch mit Orcin, Brenzcatechin und Hydrochinon«. Die entstehenden Verbindungen sind aber nicht beschrieben worden.

Während aber Cohn nach der von Nencki angegebenen Methode Phenylessigsäure mit den isomeren Dioxybenzolen im Verhältnisse von 1 : 2 Molekülen kondensierte, um Farbstoffe zu erhalten, war ich bestrebt, durch die Wahl des Verhältnisses 1 : 1 Dioxyphenylbenzylketone darzustellen.

Die Reaktionsgleichung sollte lauten:

$$C_6H_5.CH_2COOH + C_6H_4(OH)_2 = \\ = C_6H_5.CH_2CO.C_6H_3(OH)_2 + H_2O.$$

Das zweite Verfahren wurde von R. Behn[4] zur Kondensation von Säurechloriden mit Phenolen brauchbar gemacht. Bei Verwendung von Phenylessigsäurechlorid sollte die Reaktionsgleichung lauten:

$$C_6H_5.CH_2COCl + C_6H_4(OH)_2 = C_6H_5.CH_2CO.C_6H_3(OH)_2 + HCl.$$

---

[1] J. pr. Ch. [2], *23*, 537.

[2] D. R. P. 50450; Berl. Ber. *23*, Ref. 188.

[3] J. pr. Ch. [2], *48*, 397. Berl. Ber. *26*, 2066.

[4] D. R. P. 95901, Frdl. V. 143.

Meine Untersuchungen ergaben, daß beide angeführten Reaktionen im gewünschten Sinne verlaufen können; die dabei erhaltenen Produkte sind identisch.

Das durch Kondensation von Phenylessigsäure, respektive Phenylessigsäurechlorid mit Resorcin entstandene Dioxyphenylbenzylketon, in welchem also die Hydroxylgruppen zueinander in der Meta-Stellung stehen, habe ich eingehender studiert.

Nach der Theorie kann nun diesem Kondensationsprodukt eine der drei folgenden Formeln zukommen.

(1) $C_6H_5-CH_2-CO-C_6H_3(OH)_2$ (OH, OH)

(2) $C_6H_5-CH_2-CO-C_6H_3(OH)_2$ (OH, OH)

(3) $C_6H_5-CH_2-CO-C_6H_3(OH)_2$ (OH, OH)

Von diesen besitzt indessen die erste wegen der ähnlichen Bildungsweise des Resacetophenons die größte Wahrscheinlichkeit; Formel (3) ist dagegen unwahrscheinlich, da die Entstehung einer solchen Verbindung gegen das allgemein gültige Orientierungsgesetz verstoßen würde.

Die genaue Konstitutionsbestimmung dieses Dioxydesoxybenzoins auf Grund seiner Spaltungsprodukte war bis jetzt nicht möglich, da es durch außerordentliche Beständigkeit charakterisiert ist. Selbst 70 prozentige Kalilauge läßt obiges Dioxyphenylbenzylketon, im Druckrohre 3 Stunden auf 180° erhitzt, unverändert.

Über die Versuche zur Konstitutionsbestimmung im Hinblicke auf die Arbeiten von Pechmann und Duisberg,[1]

[1] Beri. Ber. *16*, 2121.

Nagai,[1] Tahara,[2] Komarowsky und Kostanecki[3] soll in einer späteren Abhandlung berichtet werden.

Vorläufig soll das aus Resorcin entstandene Dioxydesoxybenzoin auf Grund der üblichen Bezeichnung der Derivate des Desoxybenzoins

$$\underset{2^{2,3,4,5,6}}{C_6H_5}\,.\,\underset{22}{CH_2}CO\,.\,\underset{1^{2,3,4,5,6}}{C_6H_5}$$

$1^{meta}$-Dioxydesoxybenzoin benannt werden.

Die weiteren für diese Arbeit nötigen Literaturangaben finden sich in der vorstehenden Abhandlung des Herrn S. Weisl.

## I. Synthese des $1^{meta}$-Dioxydesoxybenzoins aus Phenylessigsäure und Resorcin.

Man schmilzt 20 *g* Phenylessigsäure mit 16 *g* Resorcin am Sandbade in einem Kolben zusammen und trägt in die geschmolzene Flüssigkeit im Verlaufe von einer Stunde portionenweise 30 *g* frisch geschmolzenes, gepulvertes Zinkchlorid ein. Die Temperatur des Reaktionsgemisches darf dabei nicht über 150° C. steigen, soll Farbstoffbildung vermieden werden. Während des Eintragens des Zinkchlorides und des Erhitzens geht die Farbe der Flüssigkeit von braun allmählich in rot über und wird gegen Ende der Operation, besonders aber wenn die Temperatur über 150° C. gestiegen ist, tiefrot. Ist sämtliches Zinkchlorid eingetragen, so empfiehlt es sich, die Temperatur nur noch kurze Zeit, ungefähr eine Viertelstunde, bei 140° zu halten; dann läßt man erkalten. Das Reaktionsprodukt erstarrt dabei zu einer festen Masse und diese wird hierauf nach Zusatz von wenig Wasser und Benzol durch vorsichtiges Erwärmen in Lösung gebracht. Die dunkelrote Benzollösung wird sodann durch wiederholtes Waschen mit schwach angesäuertem Wasser im Scheidetrichter von Zinkchlorid befreit. Sollte sich bei dieser Operation das

---

[1] Berl. Ber. *25*, 1284.
[2] Berl. Ber. *24*, 2462, *25*, 1293 ff.
[3] Berl. Ber. *27*, 1999.

Reaktionsprodukt zum Teil fest ausscheiden, indem es, an die Benzolschicht sich anhängend, im Wasser verteilt bleibt, so sind die Waschwässer stets zu filtrieren. Ist das ganze Zinkchlorid entfernt, so muß noch bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gewaschen werden. Das $1^{meta}$-Dioxydesoxybenzoin wird sodann der Benzollösung durch vier- bis fünfmaliges Ausschütteln mit 500 $cm^3$ kalt gesättigter Sodalösung entzogen, wobei diese eine rotgelbe Farbe annimmt und etwas fluoresziert. Die vereinigten alkalischen Flüssigkeiten werden mit Salzsäure ($D = 1 \cdot 19$) bis zur schwach sauren Reaktion versetzt; das $1^{meta}$-Dioxydesoxybenzoin scheidet sich zunächst ölig aus, es wird aber manchmal sofort fest, sobald die Flüssigkeit sauer geworden ist, manchmal jedoch erstarrt es erst nach längerem Stehen. Das filtrierte Rohprodukt wird mit dem eventuell schon früher erhaltenen Filterrückstand vereinigt und durch wiederholtes Umkristallisieren aus viel siedendem Wasser gereinigt. Das zurückbleibende Harz löst sich in Alkali und diese Lösung zeigt beim Verdünnen Fluorescenz.

In reinem Zustande bildet das $1^{meta}$-Dioxydesoxybenzoin glimmerartig glänzende Blättchen vom Schmelzpunkte 104° (korr.). Die Substanz ist in den meisten organischen Solvenzien, ferner in Alkalien, in Natriumcarbonatlösung ohne Kohlensäureentwicklung leicht löslich; in kaltem Wasser und Ligroin ist sie nur schwer löslich. Die Ausbeute beträgt 10% der Theorie.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab bei einer Einwage von:

I. 0·2666 *g*....0·7208 *g* Kohlensäure und 0·1267 *g* Wasser;
II. 0·2530 *g*....0 6835 *g* Kohlensäure und 0·1196 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

| | Gefunden I. | Gefunden II. | Berechnet für $C_{14}H_{12}O_3$ |
|---|---|---|---|
| C | 73·73 | 73·68 | 73·65 |
| H | 5·28 | 5·25 | 5·31 |

Mit Eisenchlorid gibt sowohl die wässerige wie die alkoholische Lösung eine dunkelviolette, ins Schwärzliche ziehende

Färbung, die auf Zusatz von etwas Natriumcarbonatlösung verschwindet.

Zur Molekulargewichtsbestimmung des 1meta-Dioxydesoxybenzoins wurde die Beckmann'sche Siedemethode benützt, wobei Eisessig als Lösungsmittel diente. Das Molekulargewicht ergab sich zu 224·6.

## II. Synthese des 1meta-Dioxydesoxybenzoins aus Phenylessigsäurechlorid und Resorcin.

Für die Wahl des Mengenverhältnisses war die Reaktionsgleichung maßgebend.

20*g* Phenylessigsäurechlorid und 15*g* Resorcin werden in 75*g* Nitrobenzol in einem Kolben in der Wärme gelöst. In die noch warme Flüssigkeit trägt man sodann 40*g* feingepulvertes, trockenes Aluminiumchlorid in Portionen ein. Die Temperatur erhält sich durch die Reaktionswärme konstant zwischen 70 bis 80° C. Unter lebhaftem Schäumen der Flüssigkeit entweichen Ströme von Salzsäuregas und die Flüssigkeit wird dabei tiefrot. Wenn ungefähr die Hälfte des Aluminiumchlorides eingetragen ist, so setzt man den Kolben auf ein Wasserbad, trägt den noch restlichen Teil portionenweise ein und erwärmt dann noch eine Viertelstunde. Längeres Erhitzen ist schädlich, da Verharzung eintreten würde. Wenn die Temperatur des Reaktionsgemisches auf ungefähr 25 bis 30° C. gesunken ist, gießt man die Reaktionsmasse in 500 $cm^3$ kaltes, mit Salzsäure angesäuertes Wasser. Man kocht nun unter Umrühren auf; das Aluminiumchlorid geht in das Wasser. Nach dem Erkalten wird das Wasser im Scheidetrichter von der Nitrobenzolschicht getrennt und letztere sodann durch Benzol verdünnt. Zunächst wird mit Wasser vollständig gewaschen und hierauf der Benzollösung das Reaktionsprodukt durch so oftmaliges Ausschütteln mit kalt gesättigter Natriumcarbonatlösung entzogen, bis diese nur mehr schwach rot gefärbt erscheint. Die vereinigten alkalischen Flüssigkeiten werden mit Salzsäure (D = 1·19) neutralisiert. Das 1meta-Dioxydesoxybenzoin scheidet sich ölig aus, erstarrt aber dann zu braunen Klumpen. Man filtriert diese ab,

kristallisiert sie aus Wasser um und erhält dann ein Dioxydesoxybenzoin mit denselben Eigenschaften und dem gleichen Verhalten des nach dem ersten Verfahren dargestellten Produktes.

Die Analyse ergab folgende Zahlenwerte:

0·2003 *g* der über Schwefelsäure getrockneten Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·5414 *g* Kohlensäure und 0·0939 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{14}H_{12}O_3$ |
|---|---|---|
| C | 73·72 | 73·65 |
| H | 5·21 | 5·31 |

Die Ausbeute schwankt sehr nach der Beschaffenheit des Aluminiumchlorides; ist dieses absolut trocken und von eigelber Farbe, so können bis 80% der Theorie an $1^{meta}$-Dioxydesoxybenzoin gewonnen werden.

Dieses Dioxydesoxybenzoin dürfte mit dem von Bülow und Grotowsky dargestellten identisch sein, denn die Löslichkeitsverhältnisse und Schmelzpunkt (114° gegen 115°) stimmen überein.

### III. Darstellung des Diacetylproduktes des $1^{meta}$-Dioxydesoxybenzoins.

Zum Nachweise der freien Hydroxylgruppen im $1^{meta}$-Dioxydesoxybenzoin wurde diese Verbindung acetyliert. Die Einführung des Essigsäurerestes gelingt nach dem, von Einhorn[1] angegebenen Verfahren in der Kälte durch Acetylchlorid in Pyridinlösung.

2 *g* $1^{meta}$-Dioxydesoxybenzoin wurden in 10 *g* Pyridin gelöst und zur Lösung 1·2 *g* Acetylchlorid unter Kühlung hinzugefügt. Schon nach einiger Zeit fand Rötung und Ausscheidung von salzsaurem Pyridin statt. Nach 6 Stunden wurde die Reaktionsflüssigkeit unter raschem Umrühren in ein Gemisch von 500 $cm^3$ Wasser und 5 *g* konzentrierte

[1] A. *301*, 7.

Schwefelsäure eintropfen gelassen. Dabei schied sich das Diacetylprodukt des 1[meta]-Dioxydesoxybenzoin als Öl ab, das aber nach 24 Stunden erstarrt war. Die gebildeten Klumpen wurden zueist in 95 prozentigem Alkohol gelöst und durch Wasserzusatz in eine kristallisierte Form übergeführt. Durch Digerieren mit 500 *cm*³ Natriumcarbonatlösung (enthaltend 3 *g* Soda) bei 70° C. gelingt es, etwaiges Ausgangsmaterial zu entfernen. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus Alkohol ist das Diacetylprodukt des 1[meta]-Dioxydesoxybenzoins analysenrein. Es bildet feine, weiße Kristallnadeln und schmilzt konstant bei 107° (korr.). Es ist in Wasser, verdünnten Alkalien, verdünnten Säuren und Petroläther unlöslich. Konzentrierte Schwefelsäure, Aceton, Chloroform, Benzol lösen es in der Kälte leicht auf. In kaltem Äther ist es schwer, in warmem Äther leicht löslich.

Die Analysenresultate lauten:

I. 0·2035 *g* Substanz, welche über Schwefelsäure getrocknet waren, gaben 0·4694 *g* Kohlensäure und 0·0859 *g* Wasser;

II. 0·2156 *g* Substanz entsprachen 0·4967 *g* Kohlensäure und 0·0919 *g* Wasser;

III. 0·2213 *g* Substanz gaben nach der Verseifung mit konzentrierter Schwefelsäure Essigsäure, welche 13·1 *cm*³ Kalilauge vom Titer 0·005609 *g* KOH zur Neutralisation brauchte.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | | Berechnet für $C_{18}H_{16}O_7$ |
|---|---|---|---|---|
| | I. | II. | III. | |
| C | 62·91 | 62·83 | — | 62·76 |
| H | 4·69 | 4·73 | — | 4·70 |
| $C_2H_3O$ | — | — | 25·45 | 25·01 |

**IV. Darstellung des 1[meta]-Dioxydesoxybenzoinoxims.**

Zur Darstellung des Desoxybenzoinoxims wurden 3 *g* 1[meta]-Dioxydesoxybenzoin in 50 *g* 95 prozentigem Alkohol gelöst und eine Lösung der berechneten, theoretisch erforderlichen Menge an freiem Hxdroxylamin [0·9 *g* salzsaures Hydroxylamin werden in möglichst wenig Wasser gelöst und mit 0·7 *g* Natrium-

carbonat versetzt] hinzugegeben. Die alkoholische Lösung wurde sodann zwei Stunden unter Rückflußkühlung am Wasserbade gekocht, der Alkohol hierauf in einer Schale abgedampft und der Rückstand durch Waschen mit Wasser vom Kochsalz befreit und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Die Substanz zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt; sie sintert bei 110° und schmilzt teilweise bei 170°.

Das Oxim des $1^{meta}$-Dioxydesoxybenzoins bildet feine, gelbliche Nädelchen, die in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser leichter, in Alkohol, Aceton, Äther leicht löslich sind; schwer löslich ist es in Eisessig, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff; in Petroläther ist es unlöslich.

Die analytische Untersuchung der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab folgende Werte:

I. 0·2036 *g* Substanz lieferten 10·4 $cm^3$ Stickstoff bei 745·7 *mm* und 11°C.;

II. 0·2171 *g* Substanz lieferten 11·2 $cm^3$ Stickstoff bei 743 *mm* und 15°C.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_{14}H_{13}O_3N$ |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | |
| N | 5·97 | 5·90 | 5·77 |

### V. Darstellung des $1^{meta}$-Dioxybenzils.

Die Oxydation des $1^{meta}$-Dioxydesoxybenzoins zum $1^{meta}$-Dioxybenzil gelingt mit Chromsäure in Eisessiglösung nicht.

Auch Chromsäure und konzentrierte Schwefelsäure, bei Verwendung von Eisessig als Verdünnungsmittel, ergaben das gleiche Resultat, daß nämlich das $1^{meta}$-Dioxydesoxybenzoin der Oxydation in saurer Lösung energischen Widerstand leistet.

Dagegen gelingt die Oxydation des $1^{meta}$-Dioxydesoxybenzoins in stark verdünnter Alkalicarbonatlösung mit Kaliumpermanganat bereits in der Kälte. Das Kaliumpermanganat wird, ob man es nun in Lösung oder fest in kleinen Portionen einträgt, augenblicklich zu Braunstein reduziert. Man braucht aber die 10—12fache theoretische Menge an Kaliumpermanganat, bevor dessen Farbe wenigstens einige

Sekunden in der Flüssigkeit bestehen bleibt. Es wird vom abgeschiedenen Braunstein abfiltriert und im Filtrate das $1^{meta}$-Dioxybenzil durch Ansäuern mit Salzsäure (D = 1·19) gefällt.

Arbeitet man mit der theroretischen Menge an Kaliumpermanganat, so erhält man neben etwas $1^{meta}$-Dioxybenzil zum größten Teile unverändertes Ausgangsmaterial zurück; da aber das zugesetzte Kaliumpermanganat vollständig reduziert wird, so kann man schließen, daß ein Teil des gebildeten $1^{meta}$-Dioxybenzils vollständig verbrannt wird. Bei Verwendung des oben angegebenen Überschusses an Kaliumpermanganat erhält man kein Ausgangsmaterial zurück, aber nur 15prozentige Ausbeuten an $1^{meta}$-Dioxybenzil. Die geringen Ausbeuten deuten ebenfalls darauf hin, daß Weiteroxydation des $1^{meta}$-Dioxybenzils stattfindet. Die Versuche, in den Spaltungsprodukten Benzoesäure oder eine Dioxybenzoesäure nachzuweisen, ergaben ein negatives Resultat. Für die Oxydation mit Kaliumpermanganat in heißer Alkalicarbonatlösung ist das Auftreten eines Mandelgeruches charakteristisch.

Sollten theoretische Ausbeuten an $1^{meta}$-Dioxybenzil erzielt werden, so mußte also ein Oxydationsmittel angewendet werden, das in alkalischer Lösung Sauerstoff abgibt, das aber nicht so heftig wie Kaliumpermanganat wirkt. Am geeignetsten schien Fehling'sche Lösung. Schon Bösler[1] oxydierte durch sie das Anisoin $CH_3O.C_6H_4CHOH{-}CO.C_6H_4.OCH_3$ zum Anisil. Durch diese Oxydationsmethode gelang es auch das $1^{meta}$-Dioxybenzil mit nahezu quantitativen Ausbeuten zu erhalten.

Man löst 3 *g* $1^{meta}$-Dioxydesoxybenzoin in 150 *cm*³ Natronlauge (enthaltend 3 *g* Natriumhydorxyd) und läßt zur kochenden Flüssigkeit so lange eine konzentrierte Fehling'sche Lösung (1 Teil Kupfervitriol, $1^1/_2$ Teile Seignettsalz, $1^1/_2$ Teile Natriumhydroxyd, 40 Teile Wasser) zufließen, bis deren blaue Farbe bestehen bleibt. Man kocht noch weitere 15 Minuten, filtriert sodann heiß vom ausgeschiedenen Kupferoxydul und läßt das Filtrat völlig erkalten. Nun neutralisiert man mit Salzsäure (D = 1·19). War die Lösung genügend kalt, so fällt das $1^{meta}$-Dioxybenzil in fester, flockiger Form aus, war die Lösung

---

[1] Berl. Ber. *14*, 329.



noch warm, so bilden sich Öltröpfchen, die sich nur schwer vereinigen und sich selbst nach langem Stehen nur schlecht filtrieren lassen. Man saugt das abgeschiedene $1^{meta}$-Dioxybenzil ab, wäscht zunächst mit angesäuertem Wasser kupferfrei, verdrängt hierauf die Säure durch Wasser und reinigt das $1^{meta}$-Dioxybenzil durch zweimaliges Auskochen mit je 700 $cm^3$ Wasser. Das $1^{meta}$-Dioxybenzil schmilzt unter Wasser, aber es löst sich darin nicht auf. Man filtriert jedesmal noch heiß und nimmt nun den Rückstand in möglichst wenig heißem Eisessig auf, läßt diese Lösung völlig erkalten und fällt dann das $1^{meta}$-Dioxybenzil durch Eingießen der Lösung in viel Wasser. Das $1^{meta}$-Dioxybenzil scheidet sich in amorpher Form ab und ist nach dem Abfiltrieren, Auswaschen der Essigsäure und Trocknen über Natriumhydroxyd analysenrein. Das $1^{meta}$-Dioxybenzil hat eine braune Farbe; es sintert bei 137° und schmilzt bei 239° C. Krystallisiert konnte es nicht erhalten werden.

Das $1^{meta}$-Dioxybenzil ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Äther und Eisessig löslich, in Petroläther unlöslich. Beim Verdünnen einer alkoholischen Lösung mit Wasser bildet sich eine Emulsion, aus welcher auch nach tagelangem Stehen nichts auskristallisiert.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Werte:

I. 0·2250 *g* Substanz gaben 0·5739 *g* Kohlensäure und 0·0812 *g* Wasser;
II. 0·2307 *g* Substanz gaben 0·5880 *g* Kohlensäure und 0·0843 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_{14}H_{10}O_4$ |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | |
| C | 69·57 | 69·51 | 69·39 |
| H | 4·01 | 4·06 | 4·17 |

### VI. Darstellung des $1^{meta}$-Dioxybenzildioximchlorhydrates.

Die Oximierung wurde in saurer Lösung vorgenommen. Es wurden 2 *g* $1^{meta}$-Dioxybenzil in 50 *g* 95 prozentigem

Alkohol gelöst und die Lösung mit der theoretischen Menge (1·2*g*) gepulvertem salzsauren Hydroxylamin und einigen Tropfen Salzsäure (D = 1·19) versetzt. Die Lösung wurde im Wasserbade bei aufgesetztem Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Da die Bildung des $1^{meta}$-Dioxybenzildioxims nur schwer vor sich geht, so wurde noch zweimal je 1·2*g* salzsaures Hydroxylamin zugesetzt und nach jedesmaligem Eintragen 3 Stunden verstreichen gelassen. Nach neunstündigem Erhitzen war die Operation beendigt. Es wurde nun die alkoholische Lösung am Wasserbade zur Trockene abgedampft. Im Rückstande erkennt man deutlich unverändertes, braunes $1^{meta}$-Dioxybenzil und weißes $1^{meta}$-Dioxybenzildioximchlorhydrat. Die Trennung der beiden gelingt durch Eisessig, in welchem das letztere unlöslich ist. Man rührt daher den Abdampfungsrückstand mit Eisessig an und erwärmt gelinde. Hat sich alles $1^{meta}$-Dioxybenzil gelöst, so wird abgesaugt und durch Waschen mit Eisessig das $1^{meta}$-Dioxybenzildioximchlorhydrat rein weiß erhalten. Dieses wurde nun in 95 prozentigem Alkohol gelöst, auf dem Wasserbade die Lösung erwärmt, um die anhängende Essigsäure wegzubringen und dann aus der konzentrierten alkoholischen Lösung auskristallisiert. Man erhält so das $1^{meta}$-Dioxybenzildioximchlorhydrat ganz rein. Es bildet bis 3*cm* lange, farblose Nadeln, die bei 155 bis 156° schmelzen.

Das $1^{meta}$-Dioxybenzildioximchlorhydrat ist in Wasser leicht löslich, in Alkohol in der Kälte schwer, in der Hitze leicht löslich, in Eisessig, Äther, Aceton, Petroläther, Benzol unlöslich.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0·1966*g* bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrockneter Substanz lieferten 13·7*cm*³ Stickstoff bei 742·7*mm* und 15°C.;

II. 0·2085*g* Substanz lieferten 14·5*cm*³ Stickstoff bei 741·3*mm* und 13° C.;

III. 0·2010*g* Substanz lieferten bei der Halogenbestimmung, welche durch Glühen mit Ätzkalk und Fällung des Halogencalciums ausgeführt wurde, 0·1680*g* Chlorsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | | Berechnet für $C_{14}H_{12}O_4N_2.2HCl$ |
|---|---|---|---|---|
| | I. | II. | III. | |
| N...... | 7·97 | 8·01 | — | 8·136 |
| Cl...... | — | — | 20·66 | 20·54 |

## VII. Reduktion des $1^{meta}$-Dioxydesoxybenzoins.

Ich hoffte durch die Reduktion des $1^{meta}$-Dioxydesoxybenzoins das entsprechende Oxytoluylenhydrat zu erhalten.

Die Reduktion wurde mit fünfprozentigem Natriumamalgam in neutraler Lösung vorgenommen, welche durch ständiges Einleiten von Kohlensäure oder durch Hinzugabe jener Menge Aluminiumsulfat erhalten wurde, die dem aus dem Natriumamalgam sich bildendem Natriumhydroxyd entspricht.

3 *g* $1^{meta}$-Dioxydesoxybenzoin wurden in 100 *g* 90prozentigem Alkohol gelöst und im Kohlensäurestrome bei aufgesetztem Rückflußkühler im Wasserbade gekocht. Im Verlaufe von 3 bis 4 Stunden wurden 25 *g* Natriumamalgam (5%prozentig), entsprechend der doppelten, theoretisch erforderlichen Menge Natriums (1·24 *g*) allmählich eingetragen. Aus der Lösung schied sich Natriumcarbonat ab. Nach Beendigung der Reaktion wurde filtriert, der Rückstand noch mit kaltem Alkohol gewaschen und das schwach alkalisch reagierende Filtrat mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert. Sodann wurde der Alkohol zur Trockene abgedampft, der Rückstand zweimal mit 700 $cm^3$ Wasser ausgekocht, um Natriumchlorid wegzubringen, heiß filtriert und schließlich in möglichst wenig 95prozentigem Alkohol aufgenommen. Gießt man die alkoholische Lösung in viel Wasser, so fällt mitunter erst nach Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Salzsäure zur wässerigen alkoholischen Lösung das Reduktionsprodukt in amorphem Zustande aus.

Durch Filtrieren und Wiederholen dieser Operation wurde das Reduktionsprodukt gereinigt, bis es endlich den konstanten Schmelzpunkt 109° C. zeigte. Bei dieser Reinigung hat man eine große Einbuße an Material zu erleiden. Kristallisiert konnte diese Verbindung nicht erhalten werden. Versetzt man

eine heiße alkoholische Lösung mit heißem Wasser bis zur Trübung, so bildet sich eine Emulsion, aus welcher das Reduktionsprodukt des $1^{meta}$-Dioxydesoxybenzoins nicht kristallisiert. Gießt man eine kalte alkoholische Lösùng in viel Wasser, so bildet sich ebenfalls eine Emulsion, oder das Reduktionsprodukt fällt, wie bereits erwähnt wurde, flockig. Die Analyse dieses Körpers stimmt weder auf das $1^{meta}$-Dioxytoluylenhydrat noch auf das $1^{meta}$-Dioxypinakon. Nach der Verbrennung kommt dem Körper die Formel $C_{22}H_{18}O_4$ zu. Die braun gefärbte Substanz ist in Alkohol, Äther, Aceton leicht löslich, in Petroläther unlöslich.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab bei einer Einwage von:

I. 0·1790 *g* Substanz 0·4993 *g* Kohlensäure und 0·0872 *g* Wasser;
II. 0·1928 *g* Substanz 0·5375 *g* Kohlensäure und 0·0953 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

| | Gefunden I. | Gefunden II. | Berechnet für $C_{22}H_{18}O_4$ |
|---|---|---|---|
| C | 76·08 | 76·03 | 76·30 |
| H | 5·41 | 5·49 | 5·20 |

## VIII. Synthese des *m-p*-Dioxydesoxybenzoins aus Phenylessigsäure und Brenzcatechin.

Wie aus Resorcin und Phenylessigsäure, so läßt sich auch aus Brenzcatechin und Phenylessigsäure ein Dioxyphenylbenzylketon darstellen.

Man schmilzt 20 *g* Phenylessigsäure und 16 *g* Brenzcatechin in einem Kolben am Sandbade zusammen und trägt in die fortwährend auf 140 bis 150° erhitzte Masse 30 *g* frisch geschmolzenes, pulveriges Zinkchlorid ein. Die Aufarbeitung der Schmelze wird genau so wie bei der Kondensation von Phenylessigsäure und Resorcin vorgenommen, so daß ich auf die frühere Auseinanderlegung verweisen kann. Das erhaltene, aus Wasser umkristallisierte *m-p*-Dioxydesoxybenzoin bildet

kleine, hellbraune Nadeln und schmilzt bei 173° C. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser leichter, in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Natriumcarbonatlösung löst es ohne Kohlensäureentwickung auf. Es zeigt die Reaktion der *o*-Dioxyverbindungen, indem die alkoholische Lösung durch Eisenchlorid grün, dann durch Zusatz von etwas Ammoniak violett gefärbt wird.

Nach dem Trocknen bei 100° C. ergaben bei der Analyse:

I. 0·2603 *g* Substanz 0·7013 *g* Kohlensäure und 0·1233 *g* Wasser;

II. 0·2437 *g* Substanz 0·6585 *g* Kohlensäure und 0·1158 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_{14}H_{12}O_3$ |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | |
| C | 73·48 | 73·69 | 73·65 |
| H | 5·26 | 5·28 | 5·31 |

Durch Kalilauge wird das *m*-*p*-Dioxydesoxybenzoin gespalten. 5 *g* dieses Produktes wurden mit 50 *g* 70prozentiger Kalilauge im Druckrohr 3 Stunden auf 180° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres zeigte sich kein Druck. Die braungefärbte Reaktionsmasse wurde zunächst mit Wasser in ein Becherglas gespült, dann verdünnt und hierauf wurde von Kieselsäureflocken abfiltriert. Das Filtrat wurde mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung zur Entfernung der Kalilauge wiederholt mit Wasser gewaschen und sodann über Chlorcalcium getrocknet. Die trockene Lösung wurde der fraktionierten Destillation unterworfen. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb eine farblose, benzolartig riechende Flüssigkeit zurück, die bei 110° C. überging. Siedepunkt und sonstige Eigenschaften stimmten mit Toluol überein.

Die früher vom Äther getrennte alkalische Flüssigkeit wurde nun mit Salzsäure (D = 1·19) angesäuert, dann ebenfalls ausgeäthert, die Ätherschichte mit Wasser gewaschen und der Äther verdunstet. Es hinterblieb eine Kristallmasse, die, einmal aus Wasser umkristallisiert, bei 199° schmolz.

Die Analyse der bei 100 °C. getrockneten Substanz ergab:
0·2033 *g* Substanz lieferten 0·5054 *g* Kohlensäure und 0·0734 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_7H_6O_4$ |
|---|---|---|
| C | 54·39 | 54·52 |
| H | 4·01 | 3·93 |

Aus der Analyse, dem Schmelzpunkte und den charakteristischen Farbenreaktionen mit Eisenchlorid respektive Eisenvitriol ergibt sich, daß das vorliegende Spaltungsprodukt 3, 4-Dioxybenzoesäure gewesen ist. Aus diesen Spaltungsprodukten erhellt die im Vorhergehenden angewandte Bezeichnung.

## IX. Darstellung des *o-m*-Dioxydesoxybenzoins aus Phenylessigsäure und Hydrochinon.

Man schmilzt 20 *g* Phenylessigsäure und 16 *g* Hydrochinon in einem Kolben in einem Ölbade zusammen und hält die Temperatur auf 150° C., währenddem man 30 *g* feingepulvertes, frisch geschmolzenes Zinkchlorid einträgt. Die Reaktionsmasse färbt sich braun; nimmt man diese nach dem Erkalten in wenig Wasser und in Benzol auf, so erhält man eine grün gefärbte Benzolschicht; das Wasser ist rotbraun gefärbt. Nachdem das Zinkchlorid entfernt ist, schüttelt man wieder mit kalt gesättigter Sodalösung aus und erhält so dunkelrotbraun gefärbte, alkalische Flüssigkeiten, aus welchen das Reaktionsprodukt nach dem Ansäuern ausfällt.

In reinem Zustande bildet es Nädelchen vom Schmelzpunkte 170° C. Es ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich, im Wasser aber schwerer löslich als die beiden isomeren Dioxydesoxybenzoine; kohlensaure Alkalien lösen es ohne Kohlensäureentwicklung.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

I. 0·2351 *g* Substanz lieferten 0·6357 *g* Kohlensäure und 0·1107 *g* Wasser;

II. 0·2226 *g* Substanz lieferten 0·6015 *g* Kohlensäure und 0·1049 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

| | Gefunden I. | Gefunden II. | Berechnet für $C_{14}H_{12}O_3$ |
|---|---|---|---|
| C....... | 73·74 | 73·69 | 73·65 |
| H....... | 5·23 | 5·24 | 5·31 |

Vereinigen sich der Phenylessigsäurerest und Hydrochinon zu einem Dioxyphenylbenzylketon, so kann der entstandene Körper theoretisch nur folgende Konstitution besitzen:

$$C_6H_5-CH_2-CO-C_6H_3(OH)_2$$

Das Kondensationsprodukt ist somit *o-m*-Dioxydesoxybenzoin zu nennen.

## X. Darstellung des *m-p*-Dioxydesoxybenzoins und des *o-m*-Dioxydesoxybenzoins nach der Friedel-Crafts-Behn'schen Synthese.

Analog vorgehend wie bei der Darstellung des $1^{meta}$-Dioxydesoxybenzoins aus Phenylessigsäurechlorid, Resorcin und Aluminiumchlorid, stellte ich die Kondensationsprodukte aus Phenylessigsäurechlorid und Brenzcatechin oder Hydrochinon dar. Die Reaktion wird in ganz derselben Weise durchgeführt und geschieht die Reindarstellung der so erhaltenen Produkte genau so, wie ich es ausführlich bei der Synthese des $1^{meta}$-Dioxydesoxybenzoins beschrieben habe.

Die reinen Produkte stimmen im Schmelzpunkte, Aussehen und sonstigen Eigenschaften genau mit den nach der Zinkchloridmethode dargestellten entsprechenden Dioxyphenylbenzylketonen überein.

## XI. Darstellung des Diacetylproduktes des *m-p*-Dioxydesoxybenzoins.

2*g* *m-p*-Dioxydesoxybenzoin werden in der zehnfachen Menge an Essigsäureanhydrid in der Wärme gelöst und eine Stunde am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die Reaktions-

flüssigkeit wird sodann wiederholt mit Methylalkohol abgedampft, der Rückstand zur Entfernung etwa vorhandenen Ausgangsmateriales mit verdünnter Sodalösung digeriert, das hinterbleibende Öl in warmem Alkohol gelöst, filtriert und durch Wasserzusatz ausgefällt. Das Diacetylprodukt des *m-p*-Dioxydesoxybenzoins bildet weiße, glänzende Nädelchen vom Schmelzpunkte 105° (korr.). Es ist in Wasser, verdünnten Alkalien, Petroläther unlöslich, in Äther, Aceton, Alkohol, Chloroform leicht löslich.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab:

I. 0·2074 *g* Substanz ergaben 0·4757 *g* Kohlensäure und 0·0901 *g* Wasser;

II. 0·1975 *g* Substanz ergaben 0·4536 *g* Kohlensäure und 0·0871 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_{18}H_{16}O_7$ |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | |
| C | 62·55 | 62·63 | 62·76 |
| H | 4·83 | 4·90 | 4·70 |

Das zu den Synthesen verwendete Phenylessigsäurechlorid habe ich in Gemeinschaft mit Herrn S. Weisl nach den verschiedenen Angaben, die sich in der Literatur vorfinden, darzustellen versucht und wir haben dabei gefunden, daß die dem Phenylessigsäurechlorid zugeschriebenen Eigenschaften untereinander abweichen und nicht immer richtig sind. Graebe und Bungener[1] haben das Phenylessigsäurechlorid so dargestellt, daß sie Phenylessigsäure mit der theoretischen Menge Phosphorpentachlorid vermischten und das entstandene Phosphoroxychlorid im Kohlensäurestrom bei gewöhnlichem Drucke bei 120° abdestillierten. Das so erhaltene Produkt soll zur Darstellung von Desoxybenzoin genügend rein sein. Wie wir uns durch mehrfache Versuche überzeugten, findet beim Abdestillieren des Phosphoroxychlorides bei gewöhnlichem

[1] Berl. Ber. *12*, 1080.

Druck im Kohlensäurestrom, selbst wenn man noch so vorsichtig erhitzt, eine vollständige Zersetzung unter Bildung schwarzer, teeriger Produkte statt.

H. Meyer[1] gibt an, daß das Phenylessigsäurechlorid bei gewöhnlichem Drucke unter geringer Zersetzung bei 180 bis 183° siede; dies ist also nicht der Fall, wenigstens nicht neben Phosphoroxychlorid. Ja, wir überzeugten uns, daß bei der Destillation im Vakuum selbst bei 30 *mm* Druck noch starke Zersetzung stattfindet. Bei der Darstellung des Phenylessigsäurechlorides ist die Verwendung von Chloroform als Verdünnungsmittel, wie es Anschütz und Berns[2] angegeben haben, nicht notwendig, worauf schon Vanino und Thiele[3] hingewiesen haben; nur konnten wir niemals bei dieser sonst sehr glatten und einfachen Reaktion nahezu theoretische Ausbeuten erzielen, sondern mußten uns, falls wir bei 30 *mm* Druck destillierten, mit 30prozentigen Ausbeuten begnügen. Die Firma Th. Schuchardt in Görlitz hat uns größere Mengen an Phenylessigsäurechlorid in bester Reinheit geliefert und hat unsere eigene Erfahrung bestätigt, daß sich Phenylessigsäurechlorid auch bei der Destillation unter vermindertem Drucke merklich zersetzt und daß das einmal fraktionierte Produkt noch immer stark phosphoroxychloridhaltig ist.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Suida, für die Anregung, die Förderung der unternommenen Arbeit und alle erteilten Ratschläge meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

---

[1] Diese Hefte *22*, 427.

[2] Berl. Ber. *20*, 1389.

[3] Berl. Ber. *29*, 1727.

# Zur Kenntnis der Ellagsäure

von

**Guido Goldschmiedt,**

w. M. k. Akad.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juli 1905.)

Untersuchungen,[1] welche v. Barth und Goldschmiedt in den Jahren 1878 und 1879 ausgeführt haben, ermöglichten die Aufstellung von zwei Strukturformeln für die Ellagsäure, welche in gleicher Weise der von den Genannten entdeckten Tatsache Rechnung trugen, daß diese Säure bei der Destillation mit Zinkstaub ziemlich glatt zu Fluoren reduziert wird. Zwischen den beiden Formeln

$$
\begin{array}{ll}
 & \text{I} \\
 & C_6H(OH)_3 \\
OC\langle & \;| \\
 & C_6H(OH)_2 \\
 & \;|\rangle O \\
 & CO
\end{array}
\quad \text{und} \quad
\begin{array}{ll}
 & \text{II} \\
 & C_6H(OH)_2 \\
OC\langle & \;|\rangle O \\
 & C_6(OH)_2 \\
 & \;| \\
 & COOH
\end{array}
$$

konnte eine Entscheidung nicht getroffen werden, weil es damals nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte, ob in den Molekülen der Ellagsäure vier oder fünf Hydroxyle enthalten sind.

Ich habe dann gemeinsam mit Jahoda[2] gezeigt, daß sich nicht mehr als vier Benzoyle in die Ellagsäure einführen lassen, weshalb von den obigen Formeln die mit II bezeichnete den

---

[1] Akad. Ber., Bd. 77 und 79; Berl. Ber. *11*, 846 und *12*, 1237.

[2] Monatshefte für Chemie, *13*, 49 (1892).

Vorzug für sich in Anspruch nehmen konnte; doch war inzwischen die früher unsichere Struktur der Gallussäure unzweideutig festgestellt worden und — es wurde darauf bereits in der zitierten Abhandlung hingewiesen — da ergab es sich, daß, wenn man die Formel II von Barth und Goldschmiedt, mit Zugrundelegung der Gallussäureformel, aufgelöst konstruiert, die Ellagsäure als ein Derivat eines nicht bekannten *o-m*-Fluorenons aufgefaßt werden müßte:

COOH
CO
HO OH
OH O OH

Wir haben, mit Rücksicht auf den Umstand, daß Fluoren als Diorthoderivat aufgefaßt werden muß, am Schlusse unserer Abhandlung ausdrücklich gesagt: »Es liegen also hier Verhältnisse vor, die der Aufklärung bedürfen, welche hoffentlich durch im Gange befindliche Versuche geboten werden wird«.

Ich habe mich nun zu verschiedenen Zeiten gelegentlich wieder mit der Ellagsäure beschäftigt und die Beobachtungen, die ich im nachstehenden mitteilen werde, sind teilweise schon vor 9 Jahren gemacht, nur die Darstellung der Tetramethylellagsäure mittels Diazomethan ist in jüngster Zeit durchgeführt worden.

Nun hat vor etwa $2^1/_2$ Jahren Gräbe eine neue Strukturformel für die Ellagsäure in Vorschlag gebracht, welche das Verhalten der Substanz größtenteils in vollkommen befriedigender Weise zu erklären vermag. Hienach wäre die Ellagsäure ein Dilakton der Hexaoxybiphenyldicarbonsäure:

CO—O OH
HO OH
OH O—CO

Diese Formel, welche sich mir auch oft aufgedrängt hatte und die so viel Wahrscheinlichkeit für sich hat, konnte ich mich jedoch aus dem Grunde zu vertreten nicht entschließen,

weil sie mir mit der Bildung von sehr beträchtlichen Mengen Fluoren neben nur geringen Spuren von Biphenyl bei der Zinkstaubdestillation nicht im Einklange zu stehen schien. Denn wenn bei dieser Behandlung

Phtalid (—$CH_2$, —CO >O) → Xylol (—$CH_3$, —$CH_3$)

Biphenylmethylolid (O, CO) → Methylbiphenyl (—$CH_3$)

neben Biphenyl und etwas Fluoren liefert, so wäre zu erwarten, daß eine Verbindung von der Struktur, wie sie Gräbe für die Ellagsäure annimmt,

(CO—O, OH, HO, OH, OH, O—CO) →

Dimethylbiphenyl ($CH_3$, $CH_3$)

bilden werde, das neben Methylfluoren, Fluoren und Biphenyl als Hauptreduktionsprodukt auftreten sollte, falls die Reaktion jener von Gräbe beim Biphenylmethylolid neuerdings beobachteten analog verlaufen würde. Letzteres bildet nämlich neben Methylbiphenyl und Biphenyl nur geringe Mengen Fluoren, während Ellagsäure bis 30% Destillat ergab, das, abgesehen von Spuren von Biphenyl und kleinen Mengen jenes oft beobachteten rot gefärbten Kohlenwasserstoffes, den Gräbe als Dibiphenylenäthylen erkannt hat, nur aus Fluoren

bestand. Diese Erwägungen, welche mir die neue Formel der Ellagsäure als eine nicht nach allen Richtungen vollkommen einwandfrei bewiesene erscheinen ließen, haben durch die vor kurzem erschienene vorläufige Mitteilung von Arthur George Perkin und Maximilian Nierenstein[1] »Some Oxydation Products of the Hydroxybenzoic Acids and the Constitution of Ellagic Acid« an Gewicht verloren, so daß die Gräbe'sche Formel jetzt wohl als unbedingt zu Recht bestehend anerkannt werden muß. Die nachstehend zu beschreibenden Beobachtungen stehen auch in vollkommener Übereinstimmung mit derselben.

## Einwirkung von Phenylhydrazin auf Ellagsäure.

Schon vor vielen Jahren habe ich beim Studium dieser Reaktion festgestellt, daß die Ellagsäure ein Phenylhydrazon nicht zu liefern vermag; dies erschien mir nicht unbedingt gegen eine Ketonformel zu sprechen, da sterische Behinderungen wohl vorliegen konnten. Obwohl Erfahrungen an Substitutionsprodukten des bekannten Fluorenons nicht unmittelbar auf ein isomeres und dessen Substitutionsprodukte übertragbar waren, habe ich doch mit Schranzhofer[2] eine größere Zahl von Fluorenonderivaten in dieser Richtung geprüft, die alle, wie das Fluorenon selbst, leicht reagierten. Allerdings war von keinem dieser Derivate festgestellt, daß es eine Orthoverbindung sei; später[3] konnte ich feststellen, daß die Fluorenonmethylsäure (1), bei welcher diese Bedingung erfüllt ist, auch mit größter Leichtigkeit Oxim und Hydrazon liefert.

Die Ellagsäure verbindet sich mit Phenylhydrazin leicht ohne Wasseraustritt, sowohl beim Kochen ihrer Suspension in Alkohol mit überschüssigem Phenylhydrazin als auch bei vorsichtigem Erhitzen der Säure mit reinem Phenylhydrazin bis zur erfolgten Lösung. Beim Erkalten scheidet sich die Verbindung in Gestalt tiefgelber mikroskopischer Nädelchen aus,

---

[1] Proc., *21*, 185.

[2] Monatshefte für Chemie, *16*, 807 (1895).

[3] Ebenda. *23*, 886 (1902).

die nach dem Verdünnen mit Alkohol filtriert, mit Alkohol gewaschen und im Exsikkator getrocknet wurden.

I. 0·2082 *g* Substanz gaben 0·4440 *g* Kohlensäure und 0·0716 *g* Wasser.
II. 0·1448 *g* Substanz gaben 0·3110 *g* Kohlensäure und 0·0479 *g* Wasser.
III. 0·6303 *g* Substanz gaben 40·5 *cm*³ Stickstoff bei $B = 739·5$ *mm* und $t = 17·5°$.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | | Berechnet für $C_{14}H_6O_8.N_2H_3C_6H_5$ |
|---|---|---|---|---|
| | I | II | III | |
| C | 58·16 | 58·57 | — | 58·53 |
| H | 3·82 | 3·67 | — | 3·41 |
| N | — | — | 7·2 | 6·83 |

Die Verbindung wird beim Kochen mit Alkohol teilweise zersetzt. Wenn man zu ihrer Suspension in Wasser Essigsäure zufügt, so klärt sich die Flüssigkeit, um sich sofort wieder durch Ausscheidung nahezu weißer Ellagsäure zu trüben.

Auch Anilin und Chinolin geben bei ähnlicher Behandlung Additionsprodukte mit Ellagsäure, doch sind dieselben äußerst unbeständig. Eine Probe der Chinolinverbindung z. B., lufttrocken gewogen, enthält nur mehr zwei Drittel eines Moleküls Chinolin auf ein Molekül Ellagsäure. Diese Verbindungen dürften als Phenolsalze zu betrachten sein.

## Alkylierung der Ellagsäure.

Die Einführung von Alkylen in die Hydrolyse der Ellagsäure erfolgt durch Jodalkyle und Alkali in alkoholischer Lösung, sowohl im offenen Gefäß als auch im Autoklaven bei 150° nur sehr langsam und selbst bei wiederholter Behandlung nur sehr unvollständig, wie dies nach Zeisel's Methode festgestellt wurde. Hiebei fällt ein Teil der Ellagsäure der Zersetzung anheim.

Immerhin wurde bei den mit Jodmethyl und Jodäthyl ausgeführten Versuchen eine geringe Menge in kalter Kalilauge unlöslicher Produkte erhalten, welche mit Eisenchlorid nicht

mehr reagierten; bei einem Versuche wurde eine Substanz erhalten, die zwar in Laugen mit gelber Farbe löslich war, deren alkalische Lösung aber beim Schütteln mit Luft nicht nachdunkelte, wie eine alkalische Lösung der Ellagsäure und die durch Säuren gelatinös gefällt wurde; auch diese Substanz zeigte sich indifferent gegen Eisenchlorid. Etwas besser, wenn auch immer noch recht unbefriedigend, ist der Erfolg, wenn man in wässeriger Lösung im Autoklaven bei 150 bis 160° arbeitet. Es seien hier nur die mit Jodmethyl erzielten Resultate kurz mitgeteilt. Ellagsäure wurde mit einer 4 bis 5 Molekülen Kaliumhydroxyd entsprechenden Menge zehnprozentiger Lauge und einem Überschuß von Jodmethyl 7 bis 8 Stunden auf 150° erhitzt, dann noch einige Male Kaliumhydroxyd und Jodmethyl zugesetzt und das Erhitzen wiederholt.

Aus dem Reaktionsprodukt konnte bei einer Darstellung ein in kaltem Alkali unlösliches Produkt[1] isoliert werden — ein schwach gelbliches, nicht deutlich kristallinisches Pulver —, das, mit Eisenchloridlösung verrieben, sich absolut nicht färbte, während Ellagsäure hiebei sehr schnell eine tintenartige Flüssigkeit liefert.

Die Substanz, welche durch Auskochen mit Wasser und Alkohol — sie ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nahezu unlöslich — gereinigt worden ist, lieferte bei der Analyse Zahlen, welche mit den für Monomethylellagsäure berechneten in genügender Übereinstimmung standen.

I. 0·2063 *g* Substanz lieferten 0·4338 *g* Kohlensäure und 0·0654 *g* Wasser.
II. 0·2076 *g* Substanz lieferten 0·1621 *g* Jodsilber.
III. 0·2035 *g* Substanz lieferten 0·1636 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | | Berechnet für $C_{14}H_5O_7(OCH_3)$ |
|---|---|---|---|---|
| | I | II | III | |
| C | 56·7 | — | — | 56·96 |
| H | 3·5 | — | — | 2·53 |
| $OCH_3$ | — | 10·3 | 10·6 | 9·81 |

[1] Aus in der Hitze hergestellten Lösungen in starkem Alkali scheidet sich zuweilen ein hellgelbes Kaliumsalz aus.

Die Substanz lieferte nach vierstündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz eines Tropfens konzentrierter Schwefelsäure ein homogen aussehendes, weißes, kristallinisches Pulver von der Zusammensetzung eines Diacetates. Es schmilzt, zum Unterschiede von der Muttersubstanz, welche sich ohne zu schmelzen zersetzt, beim Erhitzen auf dem Platinblech.

0·2119 *g* Substanz erforderten bei der Acetylbestimmung nach Wenzel 10·5 $cm^3$ $^1/_{10}$ normale Lauge.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{14}H_3O_7(OCH_3)(C_2H_3O)_2$ |
|---|---|---|
| $C_2H_3O$ ........ | 21·3 | 21·5 |

Bei einer anderen Darstellung, bei welcher unter wiederholtem Zusatz von Jodmethyl und Ätzkali im ganzen 40 Stunden auf 150 bis 160° erhitzt worden war, wurde ein in Laugen unlösliches, in allen angewandten organischen Lösungsmitteln[1] so gut wie unlösliches, mikrokristallinisches Produkt erhalten, das sich, wie die Ellagsäure selbst, in konzentrierter Schwefelsäure löst und in dem Maße, als diese Wasser anzieht, in nahezu weißen Kriställchen wieder abscheidet. Die Substanz ist ganz indifferent gegen Eisenchlorid. Die Methoxylbestimmung stimmt sehr annähernd für Dimethylellagsäure.

I. 0·2057 *g* Substanz lieferten 0·3924 *g* Jodsilber.
II. 0·2012 *g* Substanz lieferten 0·3812 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden I | Gefunden II | Berechnet für $C_{14}H_8O_6(OCH_3)_2$ |
|---|---|---|---|
| $OCH_3$ ....... | 25·2 | 25·4[2] | 27·0 |

Zu einem ebensowenig befriedigenden Resultat gelangte ich bei der Ätherifizierung mit Dimethylsulfat bei der üblichen

[1] Nur Essigsäureanhydrid löst merkliche Spuren.

[2] Mit Rücksicht auf die später mitzuteilenden Erfahrungen bei Methoxylbestimmungen der methylierten Ellagsäuren könnten diese Zahlen auch etwas zu klein sein.

Anwendung dieses Reagens; auch hier machte ich ganz analoge Erfahrungen wie bei der Alkylierung mit Alkyljodid, so daß ich nicht näher darauf eingehe. Jedenfalls zeigen diese Versuche, daß die vollständige Alkylierung der Ellagsäure auf diesem Wege, wenn überhaupt, nur sehr schwer und unter großem Substanzverlust erreicht werden könnte; besser gelingt dies mit Diazomethan.

Fein zerriebene, reine und entwässerte Ellagsäure wurde in eine ätherische Lösung von Diazomethan eingetragen; es ist ziemlich energische Gasentwicklung zu beobachten; nachdem der Äther bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet war, wurde die Operation nochmals wiederholt, der Rückstand mit Alkohol, in dem sich nur Spuren lösen, ausgekocht. Eine Methoxylbestimmung ergab 23·1% $OCH_3$, während sich für $3OCH_3$ 27·0% berechnen. Das Präparat wurde nun wieder fein zerrieben und nochmals mit überschüssigem Diazomethan in Reaktion gebracht, es war kaum mehr eine Gasentwicklung wahrnehmbar; nach dem Auskochen mit Alkohol lieferten:

0·2237 *g* Substanz 0·5151 *g* Jodsilber (I), nach neuerlichem Zusatz von etwas Jodwasserstoff und abermaligem mehrstündigen Kochen noch 0·0160 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | | Berechnet für | |
|---|---|---|---|---|---|
| | I | II | In Summa | $3\,OCH_3$ | $4\,OCH_3$ |
| $OCH_3$ ..... | 30·4 | 0·9 | 31·3[1] | 27·0 | 34·6 |

Ich habe nun eine kleine Menge des methylierten Produktes durch Kochen mit Kalilauge in Lösung gebracht, die Substanz durch Zusatz von Salzsäure wieder ausgefällt und nach dem gründlichen Waschen mit heißem Wasser und Alkohol noch zweimal mit ätherischer Diazomethanlösung unter häufigem Schütteln im geschlossenen Gefäße mehrere Tage stehen gelassen; schließlich wurde der Äther abgedunstet, der Rückstand

[1] Zwei weitere mit derselben Substanz in gleicher Weise ausgeführte Bestimmungen haben 31·2 und 31·7% ergeben.

wieder mit kochendem Alkohol und Wasser gewaschen und getrocknet.

I. 0·2027 *g* Substanz gaben 0·4438 *g* Kohlendioxyd und 0·0713 *g* Wasser.
II. 0·1958 *g* Substanz gaben 0·5002 *g* Jodsilber.[1]

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_{16}H_2O_4(OCH_3)_4$ |
|---|---|---|---|
| | I | II | |
| C | 59·7 | — | 60·3 |
| H | 3·9 | — | 3·9 |
| $OCH_3$ | — | 33·7 | 34·6 |

Vorstehende Analyse zeigt, daß man auf diesem zeitraubenden Wege nahezu ohne Materialverlust zur Tetramethylellagsäure gelangen kann. Die Substanz ist in den aromatischen Kohlenwasserstoffen, Äther, Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff nahezu oder ganz unlöslich; Essigsäureanhydrid löst merkliche Spuren davon auf. Mit Eisenchlorid reagiert sie, wie zu erwarten war, absolut nicht. In kalter Lauge löst sie sich kaum und es ist längeres Kochen erforderlich, um sie ganz in Lösung zu bringen; diese Lösung ist hellgelb gefärbt, dunkelt an der Luft nicht nach. Während aus einer alkalischen Lösung von Ellagsäure durch Kohlendioxyd ein Alkalisalz gefällt wird, bleibt jene der Tetramethylellagsäure zunächst ganz klar und erst nach stundenlangem Einleiten, unter gleichzeitigem Erwärmen, scheiden sich haarfeine, nahezu weiße, mikroskopische Nadeln der tetramethylierten Substanz aus. Ja selbst bei vorsichtigem Ansäuern mit starken Mineralsäuren

[1] Ich habe mich durch wiederholte Versuche davon überzeugt, daß bei dieser Substanz nicht der ganze Alkylgehalt abgespalten wird, wenn man die Methoxylbestimmung in üblicher Art durchführt. Die hier aufgeführten Zahlen sind erhalten worden, indem nach normaler Ausführung der Bestimmung noch 2 bis 3 $cm^3$ Jodwasserstoffsäure (1·96 spez. Gewicht) zugefügt, neue Silberlösung vorgelegt und mehrere Stunden gekocht wurde. Daß hiemit kein Fehler verbunden ist, davon habe ich mich überzeugt, indem ich gleichzeitig einen blinden Versuch mit obiger hochkonzentrierter Säure ausführte, bei welchem die Silberlösung ganz klar blieb.

bleibt die Flüssigkeit klar und auch hier ist zur Fällung Erwärmen erforderlich.[1]

Während Ellagsäure ein Additionsprodukt mit Phenylhydrazin bildet, löst sich die alkylierte Säure darin beim Erwärmen auf, scheidet sich beim Erkalten und darauffolgender Verdünnung mit Alkohol unverändert, aber in deutlich kristallinischer Form wieder aus.

Auch in konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz in der Kälte mit gelbgrüner Farbe auf; bei Verdünnung infolge von Wasserentziehung scheidet sie sich in Gestalt weißer Kriställchen aus. Bei 310° hat sich die Substanz, im Kapillarröhrchen erhitzt, nicht verändert.

---

[1] Ein ähnliches Verhalten habe ich hie und da auch bei der Ellagsäure selbst beobachtet, was mit deren Laktonnatur im Zusammenhange stehen dürfte.

# Studien über Methyl-*p*-Oxydesoxybenzoine

von

**Edmund Blau.**

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe an der k. k. Technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Mai 1905.)

Auf Veranlassung des Herrn Prof. W. Suida versuchte ich die Darstellung der Kondensationsprodukte aus Phenylessigsäure und *o*-Kresol respektive *m*-Kresol.

Die Darstellung beider Körper gelang nach der Nencky-Siebert'schen Methode sowie nach der von Behn modifizierten Friedel-Crafts'schen Reaktion.

Betreffs der in diese Arbeit einschlagenden Literaturangaben erlaube ich mir auf die vorstehende Abhandlung des Herrn S. Weisl zu verweisen. Gleichzeitig finden sich im experimentellen Teile der genannten Arbeit die Methoden, welche größtenteils auch hier bei der Darstellung der homologen Oxydesoxybenzoine angewendet werden.

**Darstellung des *m*-Methyl-*p*-Oxydesoxybenzoins aus Phenylessigsäure und Orthokresol.**

Die bei der Reaktion angewendeten Mengenverhältnisse wurden nach folgender Gleichung bestimmt:

$$C_6H_5CH_2{-}COOH + C_6H_4\begin{cases} CH_3\ (1) \\ OH\ \ (2) \end{cases} =$$

$$= C_6H_5CH_2{-}COC_6H_3\begin{cases} CH_3\ (1) \\ OH\ \ (2) \end{cases} + H_2O.$$

20 *g* Phenylessigsäure und 16 *g* *o*-Kresol wurden in einem weithalsigen Kolben auf dem Sandbad unter Anwendung eines

Rückflußkühlers erhitzt. War die Masse geschmolzen, so wurde in dieselbe die vierfache Gewichtsmenge der angewandten Phenylessigsäure an frisch geschmolzenem und gepulvertem Zinkchlorid portionenweise eingetragen. Es ist gut, die Temperatur möglichst bei 180 bis 200° zu halten, nötigenfalls die Flamme unter dem Sandbade zu entfernen. Es erwies sich für die Steigerung der Ausbeuten vorteilhaft, das weitere Erhitzen der Flüssigkeit, sobald Schäumen eingetreten war, zu unterlassen, um das Verharzen des Reaktionsgemisches tunlichst zu vermeiden.

Das Reaktionsprodukt, eine braunrote, sirupartige Masse, wurde mit Benzol und wenig Wasser behandelt. Hierauf versetzte ich es in einem Scheidetrichter mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure und ließ die wässerige, Zinkchlorid hältige Flüssigkeit ab. Durch vier- bis fünfmaliges Versetzen der im Scheidetrichter verbliebenen Benzollösung mit kleinen Mengen angesäuerten Wassers konnte alles Zinkchlorid entfernt werden. Öfters entstand jedoch eine milchige Emulsion der ganzen Flüssigkeit, in welchem Falle eine neue Menge Benzol hinzugegeben und durch starkes Verdünnen mit Wasser eine Trennung erzielt werden mußte. Der teilweise in schleimiger Emulsion ausfallende Niederschlag wurde in einer kalten gesättigten Natriumcarbonatlösung aufgenommen und von der Benzolschichte abgelassen. Die Benzollösung wurde so lange mit Sodalösung geschüttelt, bis diese nicht mehr rot gefärbt erschien. Die vereinigten alkalischen Flüssigkeiten wurden hierauf mit Salzsäure ($D = 1 \cdot 19$) bis zur schwach sauren Reaktion versetzt, wobei ein braunroter Niederschlag ausfiel. Nach zwölfstündigem Stehen konnte von dem rohen Reaktionsprodukt abfiltriert werden. Aus heißem Wasser umkristallisiert, erhielt ich gelbliche bis rötlichweiße, federartige Kristalle, die nach weiterem Umkristallisieren den konstanten Schmelzpunkt 152° zeigten.

Die Ausbeuten nach dieser Methode überstiegen trotz mehrfacher Abänderung der Gewichtsverhältnisse niemals 20% der Theorie. Ein großer Teil der Ausgangsmaterialien war unverändert geblieben. Aus diesem Grunde durfte auch die Ausschüttelung nicht mit Natronlauge, sondern mit Natrium-

carbonat vorgenommen werden, in welchem nur das Reaktionsprodukt, nicht aber das Kresol löslich ist.

Das *m*-Methyl-*p*-Oxydesoxybenzoin ist in kaltem Wasser unlöslich, löslich in heißem Wasser. In Säuren ist es unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkalien, ebenso in Alkohol, Äther und Benzol. 1 Teil *m*-Methyl-*p*-Oxydesoxybenzoin in 10 Teilen Alkohol gelöst, gibt auch, mit wässeriger Eisenchloridlösung (10 *g* $FeCl_3$ in 100 *g* $H_2O$) versetzt, eine charakteristische braune Färbung.

Die bei 100° getrocknete Substanz ergab folgende Analysenwerte:

I. 0·2005 *g* Substanz gaben 0·5845 *g* Kohlensäure und 0·1129 *g* Wasser.
II. 0·2004 *g* Substanz gaben 0·5839 *g* Kohlensäure und 0·1134 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_{15}H_{14}O_2$ |
|---|---|---|---|
| | I | II | |
| C | 79·51 | 79·46 | 79·59 |
| H | 6·26 | 6·29 | 6·25 |

## Darstellung des *m*-Methyl-*p*-Oxydesoxybenzoins aus Phenylessigsäurechlorid und *o*-Kresol.

Die sich aus folgender Gleichung ergebenden Gewichtsverhältnisse wurden bei der Durchführung dieser Synthese benützt:

$$C_6H_5CH_2-COCl+C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3 & (1)\\ OH & (2)\end{matrix}\right. =$$

$$= C_6H_5CH_2-CO-C_6H_3\left\{\begin{matrix}CH_3 & (1)\\ OH & (6)\end{matrix}\right. + HCl.$$

20 *g* Phenylessigsäurechlorid und 14 *g* *o*-Kresol wurden in 70 *g* Nitrobenzol in einem Kolben gelöst und auf dem Wasserbade erwärmt. In diese Lösung wurden portionenweise 42 *g* feingepulvertes, trockenes Aluminiumchlorid eingetragen. Es ist gut, anfangs kleinere Mengen Aluminiumchlorids einzutragen und erst gegen Schluß, wenn die Reaktion träge wird,

größere Mengen zuzusetzen. Nach jedesmaligem Eintragen erfolgt Aufschäumen und Entweichen von Salzsäure; hiebei nimmt die Flüssigkeit allmählich eine Braunfärbung an. Die ganze Reaktion verläuft bei Wasserbadtemperatur. Nach 30 bis 40 Minuten war das ganze Aluminiumchlorid eingetragen. Zur Entfernung der Salzsäure wurde noch eine weitere halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, worauf man erkalten ließ.

Das Reaktionsprodukt wird in 400 $cm^3$ Wasser gegossen und nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure ($D = 1·17$) über freier Flamme unter fortwährendem Rühren einige Zeit erhitzt. Hiebei geht Aluminiumchlorid in Lösung und nach dem Erkalten sammelt sich am Boden des Gefäßes die das Reaktionsprodukt enthaltende Nitrobenzolschichte. In einem Scheidetrichter wurden die beiden Schichten getrennt. Die unten befindliche Nitrobenzollösung wurde in einem zweiten Scheidetrichter abgelassen und hier mit Benzol verdünnt. Durch wiederholten Zusatz kleinerer Mengen Wassers konnte diese Lösung vom Aluminiumchlorid befreit werden. Große Mengen von Wasser würden ein Ausfallen des in Wasser sehr schwer löslichen Reaktionsproduktes in Form einer schleimigen Emulsion bewirken.

Das auf die beschriebene Art vom Kondensationsmittel befreite Reaktionsprodukt kann der rot gefärbten Benzollösung auf zweierlei Art entzogen werden. Man bedient sich entweder, wie im Falle der Zinkchloridmethode, einer kalt gesättigten Natriumcarbonatlösung oder wählt andrerseits eine Kalilauge von der Dichte 1·22. In diesem Falle ist Kalilauge zweckdienlicher, da kein unangegriffenes *o*-Kresol vorhanden ist. Sie führt auch rascher zum Ziele, was daran erkannt wird, daß die Benzollösung nur mehr eine gelbe Färbung durch gelöstes Nitrobenzol zeigt.

Die vereinigten alkalischen Flüssigkeiten werden mit Salzsäure ($D = 1·19$) neutralisiert; nach einigem Stehen schied sich ein braunrot gefärbter Niederschlag aus. Derselbe wurde filtriert, mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Der bei dieser Synthese erhaltene, dann aus heißem Wasser umkristallisierte Körper stimmt im Schmelzpunkt und sonstigen Verhalten mit jenem überein, der nach der Methode

mit Zinkchlorid resultierte. Die bei 100° getrocknete Substanz ergab folgende Analysenwerte:

0·2002 *g* Substanz gaben 0·5838 *g* Kohlensäure und 0·1148 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{15}H_{14}O_2$ |
|---|---|---|
| C ......... | 79·53 | 79·59 |
| H ......... | 6·37 | 6·25 |

Die erzielten Ausbeuten betrugen 60 bis 70% der Theorie.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde nach der Methode der Siedepunktserhöhung im Apparat von Beckmann durchgeführt, wobei ich den Wert 221·3 gegenüber 226 erhielt.

## Spaltung des *m*-Methyl-*p*-Oxydesoxybenzoins mit 70prozentiger Kalilauge.

Ich versuchte die Spaltung des *m*-Methyl-*p*-Oxydesoxybenzoins mit konzentrierter Kalilauge, wobei ich Toluol und 6-Oxy-*m*-Toluylsäure erhielt.

$C_6H_5$—$CH_2$ ⋮ —CO—$C_6H_3$($CH_3$)(OH) (Ringstellen 1–6; Spaltung an der punktierten Linie: H ⋮ OH)

2 *g* *m*-Methyl-*p*-Oxydesoxybenzoin wurden mit 70prozentiger Kalilauge am Rückflußkühler 1 bis 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde in einem Scheidetrichter die Ausschüttelung des abgeschiedenen Öls mit Äther vorgenommen, die ätherische Schichte öfters mit Wasser gewaschen, die wässerigen Flüssigkeiten abgelassen und gesammelt. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium und Verdampfen des Lösungsmittels auf dem Wasserbade wurde die zurückbleibende farblose, benzolartig riechende Flüssigkeit in einem kleinen Fraktionierkolben der Destillation unterworfen,

bei welcher die Hauptmenge bei 110° überging; der Siedepunkt und die sonstigen Eigenschaften stimmen mit jenen des Toluols überein.

Aus der wässerigen alkalischen Lösung wurde die 6-Oy-*m*-Toluylsäure durch verdünnte Salzsäure in Freiheit gesetzt, dann abermals in Äther gelöst, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und der Äther verdunstet. Die zurückbleibende *o*-Homo-*p*-Oxybenzoesäure wurde aus heißem Wasser umkristallisiert und zeigte, bei 100° getrocknet, den Schmelzpunkt 173°.

Die bei 100° getrocknete Substanz ergab folgende Analysenwerte:

0·2130 *g* Substanz gaben 0·4923 *g* Kohlensäure und 0·1004 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_8H_8O_3$ |
|---|---|---|
| C ......... | 63·03 | 63·13 |
| H ......... | 5·24 | 5·31 |

**Darstellung des Acetylproduktes des *m*-Methyl-*p*-Oxydesoxybenzoins.**

Zum Nachweis der freien Hydroxylgruppe im *m*-Methyl-*p*-Oxydesoxybenzoin wurde die Substanz der Acetylierung unterworfen.

$$C_6H_5CH_2-COC_6H_3\begin{cases}CH_3 & (1)\\ OH & (6)\end{cases}+\begin{matrix}CH_3CO\\ CH_3CO\end{matrix}\!\!>O =$$

$$= C_6H_5CH_2-COC_6H_3\begin{cases}CH_3\\ OC_2H_3O\end{cases}+CH_3COOH.$$

2 *g* Substanz wurden mit dem 10- bis 20fachen der theoretischen Menge an Essigsäureanhydrid 3 bis 4 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Das Entfernen des überschüssigen Essigsäureanhydrids geschieht durch Eindampfen mit kleinen, wiederholt zugesetzten Mengen von Methylalkohol auf dem

Wasserbade. Der Verdampfungsrückstand wurde in 95prozentigem Alkohol gelöst, die Lösung filtriert und diese in viel Wasser eingegossen. Nach 12- bis 24stündigem Stehen schied sich das Acetylprodukt in Form weißer glänzender Nädelchen aus. Diese wurden auf dem Büchnertrichter abgesaugt und mit einer Natriumcarbonatlösung zur Entfernung des noch anhaftenden Ausgangsmaterials, dann mit kaltem Wasser gewaschen. Nach einmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol wurden die Kristalle analysenrein erhalten. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 73° C.

Die Analysen des über Schwefelsäure getrockneten Acetylderivates ergaben folgende Werte.

I. 0·2000 *g* Substanz gaben 0·5573 *g* Kohlensäure und 0·1096 *g* Wasser.

II. 0·2005 *g* Substanz gaben 0·5589 *g* Kohlensäure und 0·1102 *g* Wasser.

III. 0·2135 *g* Substanz gaben nach der Verseifung mit verdünnter Schwefelsäure Essigsäure, welche 8·2 $cm^3$ Kalilauge vom Titer 0·005609 *g* KOH zur Neutralisation brauchte.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | | Berechnet für $C_{17}H_{16}O_3$ |
|---|---|---|---|---|
| | I | II | III | |
| C........ | 75·98 | 76·02 | — | 76·07 |
| H........ | 6·09 | 6·11 | — | 6·03 |
| $C_2H_3O$.... | — | — | 16·506 | 16·05 |

## Darstellung des *m*-Methyl-*p*-Oxydesoxybenzoinoxims.

3 *g* des *m*-Methyl-*p*-Oxydesoxybenzoins wurden in einer Safteprouvette in 40 $cm^3$ 95prozentigem Alkohol gelöst und auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt. In einem kleinen Becherglase wurde die äquivalente Menge salzsauren Hydroxylamins (0·9 *g*) in möglichst wenig Wasser gelöst und das Hydroxylamin durch Zugabe von 0·7 *g* Natriumcarbonat in Freiheit gesetzt. Die Lösung wurde in die erwärmte, alkoholische Lösung eingetragen und 2 bis 3 Stunden erhitzt.

Nach Verlauf dieser Zeit wurde der Alkohol auf dem Wasserbade verdampft, wobei das Oxim in kleinen Nadeln ausfällt. Nach dem Erkalten wurden diese abgesaugt und mit kaltem Eisessig gewaschen, um etwaig anhaftendes unverändertes Ausgangsmaterial in Lösung zu bringen. Aus 95prozentigem Alkohol umkristallisiert, liefert das Oxim nach zwölfstündigem Stehen schöne, quadratische Blättchen, bisweilen weiße Nädelchen, die nach zweimaligem Umkristallisieren den konstanten Schmelzpunkt 158° zeigten.

Da jedoch die Ausbeuten zu wünschen übrig ließen, wurde auch hier die bei der später zu beschreibenden Oximierung des Oxydationsproduktes zuerst gemachte Abänderung vorgenommen, indem die Operation auf die Zeit von 6 bis 8 Stunden ausgedehnt wurde, und der Zusatz der Hydroxylaminlösungen nach je 2 Stunden erfolgte.

Die Ausbeuten waren weit befriedigender. In Fällen, in welchen sich das Reaktionsprodukt beim Eindampfen der alkoholischen Lösung ölig abscheidet, ist es gut, das verunreinigte Produkt in heißem Eisessig zu lösen und durch Wasser auszufällen. Es gelingt hiedurch die Reinigung der Substanz und die hernach vorgenommene Kristallisation aus 95prozentigem Alkohol liefert das Oxim in schönen quadratischen Blättchen.

In der Kälte ist das Oxim in Eisessig unlöslich, in heißem Eisessig löst es sich, ebenso in Alkohol und Äther.

Die nach **Dumas** durchgeführte Stickstoffbestimmung der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Werte:

I. 0·2416 *g* Substanz gaben bei 12° und 756 *mm* 12·1 $cm^3$ Stickstoff.

II. 0·2744 *g* Substanz gaben bei 10° und 750 *mm* 13·8 $cm^3$ Stickstoff.

In 100 Teilen:

| | Gefunden I | Gefunden II | Berechnet für $C_{15}H_{15}O_2N$ |
|---|---|---|---|
| N | 5·91 | 5·94 | 5·805 |

## Darstellung des *m*-Methyl-*p*-Oxybenzils durch Oxydation des *m*-Methyl-*p*-Oxydesoxybenzoins.

Der Verlauf der Oxydation wird durch folgende Gleichung dargestellt:

$$C_6H_5CH_2—COC_5H_3 \begin{cases} CH_3 & (1) \\ OH & (6) \end{cases} + O_2 =$$

$$= C_6H_2CO—COC_6H_3 \begin{cases} CH_3 & (1) \\ OH & (6) \end{cases} + H_2O.$$

3 *g* *m*-Methyl-*p*-Oxydesoxybenzoin wurden in einem Kolben in 130 bis 140 *g* Eisessig gelöst und über freier Flamme am Rückflußkühler erhitzt. Zu dieser Lösung wurde die berechnete Menge Chromtrioxyd (1·8 *g*), gelöst in 80 *g* Eisessig, mittels eines Kapillarhebers langsam hinzufließen gelassen. Es ist notwendig, die Oxydation langsam zu leiten und in überschüssiger Eisessiglösung zu arbeiten, da sonst, wie mich Versuche lehrten, Spaltung eintrat oder unverändertes *m*-Methyl-*p*-Oxydesoxybenzoin resultierte.

Die Oxydation erfordert 5 bis 6 Stunden. Das Reaktionsprodukt wurde hierauf in Wasser gegossen und die Säure durch Ammoniak teilweise abgestumpft. Die Lösung muß noch schwach sauer sein, da sonst das gebildete Oxydationsprodukt in Lösung geht. Das *m*-Methyl-*p*-Oxybenzil scheidet sich alsbald in Form von gelben Flocken ab, die sich rasch an der Oberfläche der Flüssigkeit zusammenballen. Man filtriert auf einem Büchnertrichter, wäscht zur Entfernung des Chroms mit verdünnter Salzsäure und verdrängt diese durch wiederholtes Waschen mit kaltem Wasser. Nach drei- bis viermaligem Lösen in Eisessig, Filtrieren und Eingießen in Wasser gelingt es, das Material zwar amorph, doch analysenrein zu erhalten.

Das *m*-Methyl-*p*-Oxybenzil ist in Eisessig und Alkohol löslich, unlöslich in Wasser; in kochendem Wasser schmilzt es. Sein Schmelzpunkt liegt bei 182 bis 183°.

Als α-Diketon zeigt es die Reaktion nach Bamberger:[1] Eine kleine Partie, in möglichst wenig Alkohol gelöst und

[1] Berl. Ber., *18*, 865; *17*, 91.

abgekühlt, mit einem Stück Kalilauge versetzt, gibt eine dunkelrote Färbung.

Die bei 100° getrocknete Substanz ergab folgende Analysenwerte:

I. 0·2305 *g* Substanz gaben 0·6332 *g* Kohlensäure und 0·1066 *g* Wasser.

II. 0·2514 *g* Substanz gaben 0·6903 *g* Kohlensäure und 0·1152 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_{15}H_{12}O_3$ |
|---|---|---|---|
| | I | II | |
| C........ | 74·92 | 74·89 | 74·96 |
| H........ | 5·14 | 5·09 | 5·02 |

## Darstellung des *m*-Methyl-*p*-Oxybenzildioximchlorhydrates.

Die Oximierung wurde in saurer Lösung vorgenommen, da in alkalischer Spaltung zu befürchten war.

2 *g* des *m*-Methyl-*p*-Oxybenzils wurden in 30 bis 40 $cm^3$ 95prozentigem Alkohol gelöst und auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erwärmt. In die siedende Lösung wurde die äquivalente Menge salzsauren Hydroxylamins fein gepulvert eingetragen, unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure ($D = 1 \cdot 17$). Die Oximierung dauerte 7 bis 8 Stunden, wobei nach je 2 Stunden die oben angegebene Menge salzsauren Hydroxylamins und einige Tropfen Salzsäure hinzugesetzt wurden. Nach Verlauf dieser Zeit wurde die Reaktionsflüssigkeit 12 Stunden stehen gelassen und kristallisierten in dieser Zeit lange Nadeln aus. Dieselben wurden auf einem Büchnertrichter unter Vermeidung von Wasser abgesaugt, hierauf mit Eisessig, in welchem sich nur anhaftendes *m*-Methyl-*p*-Oxybenzil lösen konnte, gewaschen. Aus der Mutterlauge wurde durch Erwärmen auf dem Wasserbad unter Zusatz einiger Tropfen Eisessig der restliche Teil des Dioxims abgeschieden.

Die Ausbeuten sind fast quantitative zu nennen.

Aus 95prozentigem Alkohol umkristallisiert, liefert es schöne, weiße, 2 bis 3 *cm* lange Nadeln, die, bei 100° vorsichtig getrocknet, den konstanten Schmelzpunkt 149° zeigten.

Das *m*-Methyl-*p*-Oxybenzildioximchlorhydrat ist in Äther schwer, in kaltem Wasser wie in Alkohol sehr leicht löslich. In Eisessig löst es sich in der Kälte nicht merklich auf.

Die bei 100° getrocknete Substanz gab folgende Analysenwerte:

I. 0·2106 *g* Substanz gaben 14·7 $cm^3$ Stickstoff bei 15° C. und 747·2 *mm* Druck.
II. 0·2011 *g* Substanz gaben 13·9 $cm^3$ Stickstoff bei 12° C. und 738·8 *mm* Druck.
III. 0·2206 *g* Substanz gaben 0·1854 *g* Silberchlorid.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | | Berechnet für $C_{15}H_{14}O_3N_2 . 2\,HCl$ |
|---|---|---|---|---|
| | I | II | III | |
| N | 8·032 | 7·97 | — | 8·183 |
| Cl | — | — | 20·78 | 20·66 |

## Reduktion des *m*-Methyl-*p*-Oxydesoxybenzoins.

Bei der Reduktion des *m*-Methyl-*p*-Oxydesoxybenzoins mit Natriumamalgam erhielt ich einen Körper, der auf Grund der Analyse weder das erwartete *m*-Methyl-*p*-Oxytoluylenhydrat noch das *m*-Methyl-*p*-Oxypinakon sein kann.

3 *g* *m*-Methyl-*p*-Oxydesoxybenzoin wurden in 50 $cm^3$ 95prozentigem Alkohol gelöst und auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt. In diese Lösung wurden 27 *g* Natriumamalgam (fünfprozentiges) portionenweise eingetragen unter fortwährendem Einleiten von Kohlensäure, um die Flüssigkeit dauernd neutral zu erhalten. Natriumcarbonat scheidet sich alsbald in Flocken aus und nach 2 bis 3 Stunden ist die Operation beendigt. Hierauf wurde filtriert, das am Filter verbleibende Natriumcarbonat mehrmals mit Alkohol gewaschen, die erhaltene Lösung mit Salzsäure ($D = 1 \cdot 18$) schwach angesäuert, der Alkohol teilweise verdampft und die Lösung in viel Wasser gegossen. Zur Reinigung wurde der ausgefallene Niederschlag nach dem Absaugen in Eisessig gelöst und mit Wasser gefällt. Hernach wurde wieder in 95prozentigem Alkohol

gelöst, in zirka 500 $cm^3$ Wasser gegossen, wodurch das Reduktionsprodukt in großen, weißlichen Flocken ausfiel.

Nach zweimaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol ergab es den konstanten Schmelzpunkt 117°. In kaltem Wasser ist dieser Körper unlöslich, in heißem schmilzt er, in warmem Alkohol und warmem Eisessig ist er löslich.

Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz ergab folgende Analysenwerte:

I. 0·2031 *g* Substanz gaben 0·6054 *g* Kohlensäure und 0·1282 *g* Wasser.

II. 0·2004 *g* Substanz gaben 0·6067 *g* Kohlensäure und 0·1270 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

| | Gefunden I | Gefunden II | Berechnet für $C_{31}H_{32}O_3$ |
|---|---|---|---|
| C | 82·4 | 82·56 | 83·0 |
| H | 7·01 | 7·04 | 6·63 |

Das Reaktionsprodukt hat also einen größeren Kohlenstoffgehalt und kommt ihm die empirische Formel $C_{31}H_{32}O_3$ zu.

## Darstellung des Monobrom-*m*-Methyl-*p*-Oxydesoxybenzoins.

2 *g* *m*-Methyl-*p*-Oxydesoxybenzoin wurden in 80 $cm^3$ Eisessig gelöst und in die erkaltete Lösung 0·45 $cm^3$ Brom, entsprechend 1·416 *g*, eingetragen. Brom wird aufgenommen und die rotbraun gefärbte Flüssigkeit auf 80° erwärmt. Auf diese Weise wird der Überschuß des gebildeten Bromwasserstoffes entfernt und die erkaltete Reaktionsflüssigkeit in Wasser eingegossen. Hiebei scheidet sich stets ein rötliches Öl ab. Dieses wurde in 95prozentigem Alkohol gelöst und in große Mengen von Wasser eingegossen. Diese Operation wurde öfters wiederholt und nach ein- bis zweitägigem Stehen schied sich das Monobrom-*m*-Methyl-*p*-Oxydesoxybenzoin in kristallinischer Form aus.

Das Monobrom-*m*-Methyl-*p*-Oxydesoxybenzoin ist in Wasser unlöslich. In heißem Wasser schmilzt es. Es ist in

Alkohol und Eisessig leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 132°.

Die Halogenbestimmung wurde durch Glühen der Substanz mit Ätzkalk und Behandeln des Halogencalciums nach Vortmann ausgeführt.

Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz ergab bei der Analyse:

I. 0·2020 *g* gaben 0·1250 *g* Silberbromid.
II. 0·2130 *g* gaben 0·1315 *g* Bromsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden I | Gefunden II | Berechnet für $C_{15}H_{13}BrO_2$ |
|---|---|---|---|
| Br | 26·33 | 26·27 | 26·21 |

## Konstitutionsbestimmung des Monobrom-*m*-Methyl-*p*-Oxydesoxybenzoins.

Um zu beweisen, daß der Eintritt des Broms wahrscheinlich in der Methylengruppe erfolgte, wurde folgende Bestimmung durchgeführt:

Das Monobrom-*m*-Methyl-*p*-Oxydesoxybenzoin wurde in wenig Alkohol gelöst und mit überschüssigem, wässerigem Silbernitrat versetzt. Das ausfallende Bromsilber wurde nach dem Waschen mit verdünntem Alkohol in üblicher Weise gewichtsanalytisch bestimmt.

I. 0·2245 *g* Substanz gaben 0·1388 *g* Bromsilber.
II. 0·2314 *g* Substanz gaben 0·1433 *g* Bromsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden I | Gefunden II | Berechnet für $C_{15}H_{13}BrO_2$ |
|---|---|---|---|
| Br | 26·31 | 26·35 | 26·21 |

## Darstellung des Monojod-*m*-Methyl-*p*-Oxydesoxybenzoins.

2 *g* *m*-Methyl-*p*-Oxydesoxybenzoin und 8·4 *g* Borax, entsprechend der fünffachen theoretischen Menge, wurden in

300 $cm^3$ Wasser gelöst und in diese Flüssigkeit eine Auflösung von 2·24 *g* Jod in 2·5 *g* Jodkalium einfließen gelassen.

Aus der gelbgrün gefärbten Flüssigkeit schied sich nach kurzer Zeit das Monojod-*m*-Methyl-*p*-Oxydesoxybenzoin als bräunlicher, pulveriger Niederschlag aus. Der Niederschlag wurde filtriert, mit verdünnter Jodkaliumlösung und Wasser gewaschen, hierauf in der genügenden Menge 95prozentigen Alkohols gelöst und die Lösung in 500 $cm^3$ Wasser eingegossen. Bereits nach zweimaligem Wiederholen dieser Operation bildet das Monojod-*m*-Methyl-*p*-Oxydesoxybenzoin gelbliche, verfilzte Nädelchen. Um selbe völlig rein zu erhalten, wurden sie abermals in 95prozentigem Alkohol gelöst und die Lösung nach dem teilweisen Verdampfen langsam abgekühlt. Dabei schied sich das Monojod-*m*-Methyl-*p*-Oxydesoxybenzoin in Form gelber, seidenglänzender, strahlig angeordneter Nadeln aus. Der Schmelzpunkt lag bei 120°.

Das Monojod-*m*-Methyl-*p*-Oxydesoxybenzoin ist in warmem Alkohol, Eisessig und Äther löslich; sehr schwer löslich ist es in heißem Wasser.

Die Halogenbestimmung wurde durch Glühen der Substanz mit Ätzkalk und Behandeln des Calciumjodides nach Vortmann durchgeführt.

I. 0·2205 *g* Substanz gaben 0·1475 *g* Jodsilber.
II. 0·2014 *g* Substanz gaben 0·1345 *g* Halogensilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_{15}H_{13}JO_2$ |
|---|---|---|---|
| | I | II | |
| J | 36·14 | 36·08 | 36·04 |

Auch hier war das Jod in die Methylengruppe eingetreten, wovon ich mich in derselben Weise wie beim Bromprodukt überzeugte. Nach dem Auflösen des Monojod-*m*-Methyl-*p*-Oxydesoxybenzoins in Alkohol, wurde durch Versetzen mit wässeriger Silbernitratlösung eine quantitative Abscheidung des Jodsilbers bewirkt.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0·2412 *g* Substanz gaben 0·1601 *g* Halogensilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{15}H_{13}JO_2$ |
|---|---|---|
| J ........ | 35·86 | 36·04 |

**Darstellung des *o*-Methyl-*p*-Oxydesoxybenzoins durch Kondensation von Phenylessigsäure mit *m*-Kresol unter Anwendung von Zinkchlorid.**

Ähnlich wie bei der Kondensation des *o*-Kresols mit Phenylessigsäure, bestimmte ich nach folgender Gleichung die Gewichtsmengen der in Reaktion tretenden Phenylessigsäure und des *m*-Kresols.

$$C_6H_5CH_2—COOH + m\text{-}C_6H_4\begin{cases}CH_3\\OH\end{cases} = C_6H_5CH_2—COC_6H_3\begin{cases}CH_3\\OH\end{cases}$$

20 *g* Phenylessigsäure und 16 *g* *m*-Kresol wurden in einem Kolben am Rückflußkühler auf dem Sandbade erwärmt. In die geschmolzene Masse trug ich portionenweise 80 *g* umgeschmolzenes, gepulvertes Zinkchlorid ein. Die Temperatur wurde auch hier bei 200° gehalten. Im Verlauf einer Stunde war die Reaktion beendigt; es entstand eine braunrote, sirupartige Masse. Nach dem Erkalten wurde mit Benzol und wenig Wasser behandelt.

Die weiteren Operationen decken sich mit den beim *o*-Kresol Durchgeführten und erlaube ich mir, auf früher Angeführtes zu verweisen.

Das *o*-Methyl-*p*-Oxydesoxybenzoin ist in kaltem Wasser unlöslich, löslich in heißem Wasser, ebenso in Alkohol und Eisessig.

Die bei 100° getrocknete Substanz zeigte den Schmelzpunkt 142°.

Die Analyse ergab folgende Werte:

I. 0·2107 *g* Substanz gaben 0·6153 *g* Kohlensäure und 0·1196 *g* Wasser.

II. 0·2356 *g* Substanz gaben 0·6884 *g* Kohlensäure und 0·1321 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

| | Gefunden I | Gefunden II | Berechnet für $C_{15}H_{14}O_2$ |
|---|---|---|---|
| C........ | 79·65 | 76·69 | 79·59 |
| H........ | 6·31 | 6·23 | 6·25 |

Die Spaltung dieses Kondensationsproduktes führte ich mit 70prozentiger Kalilauge genau so aus wie beim *m*-Methyl-*p*-Oxydesoxybenzoin. Sie kann in ähnlicher Weise wie dort gedeutet werden:

$$C_6H_5-CH_2-CO-C_6H_3(\overset{1}{CH_3})(\overset{5}{OH})$$

Ich erhielt Toluol und die bei 178° schmelzende 5-Oxy-*o*-Toluylsäure. Letztere wurde analysiert.

0·2073 *g* Substanz gaben 0·4802 *g* Kohlensäure und 0·1007 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_8H_8O_3$ |
|---|---|---|
| C......... | 63·18 | 63·13 |
| H......... | 5·4 | 5·31 |

Die Spaltungsprodukte lassen also schließen, daß das Kondensationsprodukt aus Phenylessigsäure und *m*-Kresol ein *o*-Methyl-*p*-Oxydesoxybenzoin ist.

---

Zum Schlusse sei es mir gestattet, meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Suida, für seine Anregung und erteilten Ratschläge meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

# Einwirkung von sekundären asymmetrischen Hydrazinen auf Zucker

(II. Abhandlung)

von

**Rudolf Ofner.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Deutschen Universität in Prag.

*Ausgeführt mit Unterstützung der Gesellschaft zur Förderung deutscher Wissenschaft, Kunst und Literatur in Böhmen.*

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Juni 1905.)

## Bildung von Hydrazonen.

Einige Zuckerhydrazone, wie das Methylphenylhydrazon der Glukose (Neuberg) und das der Xylose (Neuberg, Müther und Tollens) sowie das Xylosebenzylphenylhydrazon (Ruff und Ollendorf), konnten bisher aus essigsaurer Lösung nicht erhalten werden, ließen sich jedoch aus neutraler Lösung darstellen. Ich habe mir nun die Aufgabe gestellt, der Frage, inwiefern die Essigsäure die Bildung dieser Hydrazone beeinträchtige, näher zu treten. Nebst den bereits genannten Hydrazonen wurde auch das Phenylhydrazon der Glukose und das bisher noch nicht bekannt gewesene Methylphenylhydrazon der Fruktose in den Bereich der Untersuchung gezogen. Hiebei hat sich ergeben, daß die drei erstgenannten Hydrazone, wie aus Nachstehendem zu ersehen ist, sich in ziemlich einfacher Weise auch aus essigsaurer Lösung darstellen lassen, daß also für diese Hydrazone die Annahme von der Nichtdarstellbarkeit aus essigsaurer Lösung keineswegs zutrifft. Diese Hydrazone erleiden daher natürlicherweise unter dem Einfluß verdünnter Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur im allgemeinen keine besondere Veränderung, unter

keinen Umständen aber jene, welche ich bei dem Phenylhydrazon der Glukose und dem Methylphenylhydrazon der Fruktose[1] beobachtet habe und im nachstehenden beschreiben will. Die eben genannten beiden Hydrazone zeigen nämlich die interessante Eigenschaft, daß sie ohne jeden weiteren Zusatz von Hydrazin schon unter dem Einfluß von verdünnter Essigsäure allein das entsprechende Osazon liefern.

Glukosephenylhydrazon.[2] Wird eine kleine Menge des Hydrazons in 50prozentiger Essigsäure gelöst und nach Zusatz einiger Tropfen Alkohol auf dem Wasserbad erwärmt, so scheidet sich in wenigen Minuten das gelbe Phenylglukosazon in guter Ausbeute aus.[3] Diese Beobachtung gilt für beide Modifikationen des Glukosephenylhydrazons (Schmelzpunkt 144°, beziehungsweise 116°).

Fruktosemethylphenylhydrazon. 1 *g* dieses Hydrazons wurde in einer kleinen Menge verdünnten Alkohols gelöst und mit 1 *cm*³ 50prozentiger Essigsäure versetzt. Die Lösung wurde sofort gelb, nach 5 Minuten bereits tiefrot. Nach Verlauf von einer Stunde wurde zuerst mit Äther, hierauf mit Ligroin versetzt und jedesmal durchgeschüttelt. Nach kurzer Zeit war das Methylphenylosazon (Schmelzpunkt 142 bis 150°) in rötlichgelben Nadeln ausgeschieden. Ausbeute ungefähr 0·3 *g* (= 68% der Theorie).

In beiden Fällen bildet sich daher unter der Einwirkung der Essigsäure das Osazon aus einem Teile des Hydrazons auf Kosten des anderen Teiles. Dies ist auch der Grund, weshalb diese beiden Hydrazone (ähnlich dürfte es sich auch mit anderen Hydrazonen der Fruktose verhalten) aus essigsaurer

---

[1] Die ausführlichen Angaben über die Herstellung dieses Hydrazons lasse ich weiter unten folgen.

[2] Bei acht Versuchen, die ich zum Zwecke der Darstellung des isomeren Glukosephenylhydrazons (Schmelzpunkt 116°) nach der Vorschrift von Skraup (Monatshefte für Chemie, *10*, 406) ausgeführt habe, resultierte siebenmal nur das zuerst von Emil Fischer (Berl. Ber., *20*, 824) dargestellte Produkt vom Schmelzpunkt 144° und nur ein einziges Mal das von Skraup entdeckte Isomere (Schmelzpunkt 116°).

[3] Eine ähnliche Beobachtung hatte auch Tanret (Berl. Ber., *27*, 392) gemacht, als er das Hydrazon in wässeriger Lösung erhitzte. Doch erhielt er hiebei nur eine Spur Osazon.

Lösung nicht gewonnen werden können. Alle anderen Hydrazone jedoch, die von verdünnter Essigsäure nicht in dieser Weise verändert werden, sind unter den geeigneten Verhältnissen aus essigsaurer Lösung darstellbar.

### Darstellung des Methylphenylhydrazons der Fruktose.

Dieses Hydrazon ist nur aus neutraler Lösung darstellbar. 3·6 *g* Fruktose werden auf dem Wasserbade in 10 $cm^3$ Wasser gelöst, hierauf mit 2·5 *g* Methylphenylhydrazin und so viel Alkohol versetzt, daß beim Umrühren eine klare, homogene Lösung entsteht. Diese wird nun über konzentrierter Schwefelsäure bei mäßigem Vakuum allmählich eingeengt. Wird das Reaktionsgemisch durch Verdunsten des Alkohols wieder unhomogen, so verrührt man es neuerdings mit der nötigen Alkoholmenge, um es hierauf der weiteren Verdunstung zu überlassen. Hiebei resultiert ein glasiger Sirup, welcher nach Ablauf eines Tages intensiv gerieben und wiederum über konzentrierte Schwefelsäure (nunmehr ohne Vakuum) gestellt wird. Nach weiteren 2 bis 3 Tagen beginnt die Kristallisation, bis schließlich die ganze Masse zu einem Brei weißer Nadeln erstarrt. Dieser wird mit etwas absolutem Alkohol angerührt, abgesaugt, in wenig Alkohol auf dem Wasserbade gelöst und durch Reiben zu rascherer Ausscheidung gebracht. Beim langsamen Auskristallisieren entstehen schöne Prismen. Das ganz reine Präparat ist lange Zeit haltbar und schmilzt bei 116 bis 120° unter Zersetzung. Äußerlich dem Methylphenylhydrazon der Glukose (Schmelzpunkt 130°) sehr ähnlich, unterscheidet es sich von demselben durch den bedeutend niedrigeren Schmelzpunkt und durch sein Verhalten gegen Essigsäure, wie bereits oben angegeben wurde. Zur Unterscheidung löst man eine kleine Menge der beiden Hydrazone, die vollständig rein sein müssen, in 80prozentiger Essigsäure oder Eisessig auf, wobei im Moment der Auflösung farblose Lösungen entstehen. Die Lösung des Fruktosehydrazons nimmt aber unmittelbar darauf eine hellgelbe, in einigen Minuten gelbrot bis tiefrot werdende Färbung an, während die Lösung des Glukosemethylphenylhydrazons noch lange Zeit farblos bleibt.

0·2001 *g* Fruktosemethylphenylhydrazon gaben bei $t = 20°$, $b = 754$ *mm* 18 $cm^3$ feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{13}H_{20}O_5N_2$ |
|---|---|---|
| N ......... | 10·2 | 9·86 |

Um sicherzustellen, daß es sich tatsächlich um das Fruktosemethylphenylhydrazon handle und nicht vielleicht um ein isomeres Glukosemethylphenylhydrazon, welches sich durch Umlagerung der Fruktose etwa hätte bilden können, wurden 1·5 *g* des reinen homogenen Produktes mit Formaldehyd (nach Ruff und Ollendorf) gespalten. Der resultierende Sirup wurde verdünnt und polarisiert, wobei Linksdrehung konstatiert worden ist. Eine kleine Probe der Lösung gab in intensivem Grade die Seliwanoff'sche Reaktion.

## Darstellung von bisher aus essigsaurer Lösung nicht gewinnbaren Hydrazonen.

I. Methylphenylhydrazon der Glukose. Dieses Hydrazon wurde zum ersten Male von Neuberg[1] dargestellt, der es aus neutraler Lösung gewonnen hat, nachdem Lobry de Bruyn und Alberda van Ekenstein[2] dasselbe aus essigsaurer Lösung nicht erhalten konnten. Doch läßt es sich aus letzterer auf folgende Weise gewinnen: 2 *g* fein pulverisierter Glukose werden in 5 $cm^3$ (50prozentiger) Essigsäure gut suspendiert, hierauf mit 1·8 *g* Methylphenylhydrazin versetzt und die Mischung im verschlossenen Kölbchen unter öfterem Schütteln bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach ungefähr 2 Stunden scheidet sich aus der inzwischen klar und tiefrot gewordenen Lösung das Hydrazon in Form von farblosen Nadeln aus. Nach Ablauf von ungefähr einer Stunde wird die Kristallmasse mit Äther wiederholt digeriert, sodann durch Abpressen auf einem Tonteller vom größten Teile der noch anhaftenden Verunreinigungen befreit und

[1] Neuberg, Berl. Ber., *35*, 959 (1902).

[2] Rec. trav. chim., *15*, 97, 227.

schließlich aus nicht zu viel Alkohol umkristallisiert. In vereinzelten Fällen der zahlreich angestellten Versuche wurde das Hydrazon erst durch Impfung zur Ausscheidung gebracht. Doch gelangt man in diesen Fällen, in denen das Hydrazon nach Ablauf von 3 Stunden nicht freiwillig auskristallisiert ist, ebenfalls zum Ziele, wenn man die Lösung mit Äther digeriert und durch Reiben mit einem Glasstabe zur Kristallisation anregt. Der abgeschiedene Sirup wird dickflüssiger und verwandelt sich nach kurzer Zeit in einen festen weißen Brei. Dieser wird abgesaugt und durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt. Ausbeute an reinem Präparat 50% der Theorie. Schmelzpunkt 126 bis 130°. Ein von mir aus neutraler Lösung erhaltenes Glukosemethylphenylhydrazon erwies sich vollkommen identisch mit dem aus saurer Lösung dargestellten Produkte.

II. Methylphenylhydrazon der Xylose. Dieses von Neuberg[1] sowie von Müther und Tollens[2] aus neutraler Lösung erhaltene Hydrazon läßt sich, analog dem Glukosemethylphenylhydrazon, ebenfalls aus essigsaurer Lösung gewinnen:

2 *g* Xylose werden in 5 $cm^3$ (50prozentiger) Essigsäure gelöst, mit 1·7 *g* Methylphenylhydrazin versetzt und durch 2 Stunden in einem verschlossenen Kölbchen bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Hierauf wird mit ziemlich viel Äther wiederholt digeriert und der dünnflüssige Sirup mit einem Glasstabe längere Zeit gerieben. Nach kurzem Stehen wird der Sirup fest. Der Kristallbrei wird abgesaugt, auf dem Tonteller abgepreßt, mit Äther digeriert und aus Wasser nach Zusatz von wenig Alkohol umkristallisiert. Ausbeute zirka 60%. Aus Essigester (nach Neuberg) umkristallisiert, schmilzt das Hydrazon, je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens, bei 100 bis 110°; Neuberg fand 103°, Müther und Tollens 97 bis 107°, auch 108 bis 110°.

III. Benzylphenylhydrazon der Xylose.[3] 2 *g* Xylose werden in 5 $cm^3$ (50prozentiger) Essigsäure gelöst, mit 2·7 *g*

---

[1] Neuberg (Lippmann, Chemie der Zuckerarten, 1904, S. 139).

[2] Berl. Ber., *37*, 311 (1904).

[3] Aus neutraler Lösung dargestellt von Ruff und Ollendorf (Berl. Ber., *32*, 3235 [1899]).

Benzylphenylhydrazin versetzt und durch 3 Stunden bei Zimmertemperatur im verschlossenen Kölbchen stehen gelassen. Die Lösung wird sodann durch Digerieren mit einem Gemisch von Äther und Ligroin (1:1) in einen Sirup verwandelt, der nach kurzem Stehen in der Kälte zu einem weißen festen Brei erstarrt. Derselbe wird mit Wasser, sodann nochmals mit Äther behandelt und aus 30prozentigem Alkohol umkristallisiert.

Schmelzpunkt 95 bis 100° (Ruff und Ollendorf 99°); Ausbeute zirka 50%.

## Methylphenylglukosazon.

Durch meine früheren Untersuchungen über die Einwirkung von sekundären asymmetrischen Hydrazinen auf Zucker[1] bin ich zu dem Resultat gelangt, daß die Ansicht Neuberg's,[2] es seien nur die Ketosen im stande, mit diesen Hydrazinen Osazone zu bilden, unzutreffend ist. Als Argument für die Richtigkeit seiner Behauptung macht Neuberg unter anderem geltend, daß das »Benzylphenylosazon« nur von der Fruktose und nicht von den Aldosen gebildet werden könne. Ich habe nun den Beweis erbracht,[3] daß das von dem genannten Forscher irrtümlich als »Benzylphenylfruktosazon« beschriebene Produkt de facto ein gemischtes Phenyl-Benzylphenylosazon ist und auch aus der Glukose gewonnen wird, wenn man, wie es Neuberg getan, mit käuflichem Benzylphenylhydrazin arbeitet, das nach meinen Beobachtungen[4] stets Phenylhydrazin enthält, während bei Anwendung von reinem Benzylphenylhydrazin weder aus Glukose noch aus Fruktose ein kristallisiertes Osazon erhalten werden kann.

In meiner ersten Abhandlung gleichen Titels[5] habe ich ferner mitgeteilt, daß es mir gelungen ist, auch das Methyl-

---

[1] Monatshefte für Chemie, *25*, 1153 (1904).

[2] Berl. Ber., *35*, 959, 2626 (1902).

[3] L. c.

[4] Monatshefte für Chemie, *25*, 592 (1904).

[5] L. c., *25*.

phenylosazon der Glukose darzustellen, weshalb auch diesem Reagens die ihm von Neuberg zugesprochene wertvolle Eigenschaft, nur mit Ketosen Osazone zu bilden, durchaus abzusprechen war. Freilich hatte ich hiebei die Vorschrift Neuberg's[1] nicht genau befolgt, sondern bin auf einem, wie sich Neuberg ausdrückt, »von der gewöhnlichen Art der Osazondarstellung recht abweichenden Wege« zum Ziele gelangt. Dieser »ungewöhnliche Weg« besteht nämlich darin, daß ich mich eines Gemisches zweier Lösungsmittel (Äther und Ligroin) bedient habe, welche es ermöglichen, das bereits gebildete Osazon kristallinisch und in nicht gerade geringer Ausbeute (zirka 30% der Theorie) zur Ausscheidung zu bringen.[2]

Setzt man diese Lösungsmittel bereits nach 24stündigem Stehen des Reaktionsgemisches hinzu, so wird das Osazon gewöhnlich nach weiteren 6 bis 12 Stunden erhalten. Man benötigt also im ganzen eine Zeitdauer von ungefähr 30 bis 36 Stunden, selten nur ist eine längere Zeit erforderlich. Jedenfalls ist dadurch die prinzipielle Frage, ob auch Aldosen mit sekundären asymmetrischen Hydrazinen Osazon zu bilden vermögen, im entgegengesetzten Sinne der Behauptung Neuberg's

---

[1] Zeitschrift für physiol. Chemie, *36*, 233 (1902).

[2] V. Grafe, welcher (Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien, 1905, CXIV. Bd., I. und II. Heft, Abt. I, p. 15) ein Verfahren zum mikrochemischen Nachweis von Fruktose in Pflanzengeweben durch Überführung derselben in das Methylphenylosazon ausgearbeitet hat, setzt sich über die von mir festgestellte Tatsache, daß auch Glukose dasselbe Osazon zu bilden vermag, dadurch hinweg, daß auch er den von Neuberg beanständeten »ungewöhnlichen Weg«, den ich einschlug, hervorhebt, daß er ferner sagt, das Osazon entstehe »erst nach fünftägiger Einwirkung« und in »sehr geringer Ausbeute«, während er bei aufmerksamer Lektüre meiner Abhandlung (Monatshefte für Chemie, *25*, 1160) gefunden hätte, daß 5 Tage das Maximum der Zeit ist, welche bei einzelnen meiner Versuche erforderlich gewesen ist, daß die meisten Versuche aber schon nach 36 Stunden zum Resultate geführt hatten, ferner, daß die von mir erzielten Ausbeuten bis 35% der Theorie betrugen. Inwieweit aber meine Beobachtungen auf den Wert der Grafe'schen Methode des mikrochemischen Nachweises Einfluß haben, darüber zu urteilen bin ich, mangels eigener Erfahrungen bei den von ihm beobachteten Versuchsbedingungen, nicht in der Lage. Jedenfalls wird, angesichts meiner neuen Versuche, auch hier Vorsicht am Platze sein.

entschieden. Was nun aber den Weg der Beweisführung anbelangt, so muß es wohl jedem gestattet sein, sich für denjenigen zu entscheiden, der ihm als der tauglichste erscheint, mag er anderen auch »ungewöhnlich« erscheinen, wofern er nur zum Ziele zu führen geeignet ist.

Übrigens ist das Osazon, wie ich bereits in einer Notiz,[1] die Neuberg bekannt gewesen ist, mitgeteilt habe, auch ohne Zusatz von Äther und Ligroin zu erhalten, wenn man das Reaktionsgemisch nach ungefähr 48 Stunden mit Impfkristallen versetzt. Dieser Versuch wird bei Zimmertemperatur ausgeführt und erfordert im ganzen eine Zeit von 3 Tagen, während dagegen reine Fruktose unter den gleichen Bedingungen, selbst ohne Anwendung von Impfkristallen, das kristallinische Osazon in reichlicher Menge bereits in ungefähr 5 Stunden liefert. Dies ist nun ein beträchtlicher Zeitunterschied und es muß daher in ungefähr 5 Stunden bei Zimmertemperatur kristallinisch ausgeschiedenes Osazon als die Gegenwart von Fruktose unbedingt beweisend anerkannt werden.

Doch stehen die Verhältnisse nicht immer so günstig; schon die Gegenwart von ungefähr der gleichen oder gar einer größeren Menge von Glukose neben Fruktose bewirkt, wie unten angeführte Versuche beweisen, daß sich das Osazon der Fruktose unter sonst gleichen Versuchsbedingungen freiwillig erst nach 10 bis 15 Stunden und noch später kristallinisch ausscheidet.

Durch Reiben und Impfen läßt sich jedoch in solchen Fällen das Osazon der Fruktose schon nach fünf Stunden, gewöhnlich als flockiges Produkt zur Ausscheidung bringen. Nun haben aber Neuberg und Strauß[2] aus den untersuchten Körpersäften, in denen sie Fruktose nachgewiesen zu haben glauben, das Osazon erst erhalten, nachdem sie das Reaktionsgemisch durch 24 Stunden im Brutschranke bis zu 40° der Einwirkung überlassen hatten. Hiebei bildeten sich in vielen Fällen keine Kristalle, sondern es resultierte ein Öl,

---

[1] Berl. Ber., *37*, 4399 (1904).

[2] Zeitschrift für physiol. Chemie, *36*, 233 (1902).

aus dem sie erst durch wiederholtes Reiben oder durch Waschen und nachheriges Trocknen im Vakuum, durch Lösen in Alkohol und Behandlung in einem Kältegemisch von fester Kohlensäure und Äther das Osazon zu isolieren vermochten.

Und eben dieses, nach Neuberg und Strauß am sichersten zum Ziele führende Verfahren, ist es gewesen, das berechtigten Zweifel in mir wachgerufen und mich veranlaßt hat, diese Reaktion als unsicher hinzustellen, da sie in einer von der wirklich beweiskräftigen Form so abweichenden Weise gehandhabt wird. Ich hatte mich jedoch mit der Feststellung der Tatsache begnügt, daß auch aus Glukose das Methylphenylhydrazon gewonnen werden kann, daß somit der Neuberg'sche Satz, sekundäre Osazone könnten ausschließlich aus Ketosen, aber nicht aus Aldosen entstehen, unrichtig ist, habe es aber weiter nicht mehr als meine Aufgabe betrachtet, das von Neuberg und Strauß für analytische Zwecke empfohlene Verfahren auf seine Zuverlässigkeit eingehender zu prüfen.

Trotz der von mir festgestellten Tatsachen hält aber Neuberg[1] die von ihm und Strauß angegebene und bereits in mehreren praktischen Fällen zum Nachweis der Fruktose angewendete Methode als vollkommen eindeutig aufrecht, indem er sich vor allem darauf beruft, ich wäre auf einem anderen Wege und nicht unter Beobachtung der von ihm gegebenen Vorschrift zu meinen Resultaten gelangt. Dieser Umstand hat mich veranlaßt, der Frage wieder näher zu treten und das Neuberg-Strauß'sche Verfahren zu überprüfen. Hiebei habe ich nun die Überzeugung gewonnen, daß dasselbe in jener Gestalt, welche in der Arbeit »Über Vorkommen und Nachweis von Fruchtzucker in den menschlichen Körpersäften«[2] von den beiden Forschern angewendet wurde, ganz unzuverlässig, daher unbrauchbar ist.

Wie aus meinen weiter unten ausführlich beschriebenen Versuchen zu ersehen ist, kann man auch bei genauer Befolgung der von Neuberg und Strauß für physiologische Zwecke

---

[1] Berl. Ber., 37, 4616 (1904).

[2] L. c.



empfohlenen Bedingungen, der Reaktionsdauer und Temperatur, insofern die Konzentrationsverhältnisse[1] günstig sind, aus Glukose das Methylphenylosazon isolieren und dies nicht nur nach Verlauf der von diesen Forschern für Fruktose festgestellten Zeit von 24 Stunden, sondern in vielen Fällen sogar schon nach einer 16stündigen Reaktionsdauer, während hiezu bei Zimmertemperatur, wie ich schon oben gezeigt habe, ungefähr 3 Tage erforderlich sind.

Bevor ich jedoch zu dem experimentellen Teile meiner Abhandlung übergehe, möchte ich mir zur Erklärung des bei der Bildung des Methylphenylosazons der Glukose stattfindenden Vorganges einige Bemerkungen erlauben.

In der Abhandlung I[2] habe ich es nicht unterlassen, darauf aufmerksam zu machen, daß unter sonst gleichen Umständen die Fruktose das Methylphenylosazon viel schneller und in bedeutend größerer Ausbeute zu bilden im stande ist als die Glukose. Dieser Unterschied ist besonders augenfällig, wenn die Parallelversuche bei Zimmertemperatur ausgeführt werden, wie ich oben bereits erwähnt habe.

In diesem Umstande glaubt Neuberg einen Grund für die Annahme zu finden, daß die Osazonbildung mit Methylphenylhydrazin doch nur eine Ketosenreaktion sei, indem sich nämlich die Glukose vorher in Fruktose umlagere, wie dies nicht nur bei Gegenwart von verdünnten Alkalien,[3] sondern auch von Acetaten, Neutralsalzen und Phenylhydrazin möglich ist[4] und daß erst die durch Umlagerung gebildete Fruktose in

---

[1] Bezüglich der einzuhaltenden Konzentration geben Neuberg und Strauß keine Vorschrift.

[2] L. c.

[3] Lobry de Bruyn und A. van Ekenstein, Rec. Pays-Bas *14*, 156, 203.

[4] Neuberg bezieht sich hiebei auf die bekannten Versuche Lobry de Bruyn's und A. van Ekenstein's und die weniger bekannten von Prinsen-Geerligs (Chem. Zeitung, *21*) und Tanret (Bl. Soc. chim., *27*, 392). In den zitierten Arbeiten ist nur von Alkaliacetaten die Rede, deren Wirkung auf OH-Ionen zurückzuführen ist; auch bei dem Phenylhydrazin dürfte dieselbe Erklärung für die umlagernde Wirkung zutreffen. Die Neutralsalze zeigen selbst nach dreistündiger Einwirkung bei 100° geringe Wirkung; es erscheint

Reaktion trete. Für diese Auffassung spreche nämlich die langsame Bildung des Methylphenylglukosazons.

Auch ich habe gleich anfangs an die Möglichkeit einer Umlagerung gedacht und halte eine solche auch jetzt noch für nicht ganz ausgeschlossen, wiewohl ich den Beweis erbracht zu haben glaube, daß sich die Reaktion zum größten Teile in einem anderen Sinne vollzieht. Es steht nämlich fest, daß sich als Zwischenprodukt das Methylphenylhydrazon der Glukose bildet und erst aus diesem das Osazon entsteht. Während nun die Bildung des Hydrazons nur eine kurze Zeit erfordert, denn es läßt sich aus dem Reaktionsgemisch schon nach 1 bis 2 Stunden in der von mir im ersten Teile dieser Abhandlung angegebenen Weise isolieren, bedarf die weitere Reaktion der Osazonbildung einer bedeutend längeren Zeit. Dies zeigt sich deutlich, wenn man auf reines Methylphenylhydrazon der Glukose die entsprechende Menge Methylphenylhydrazin in essigsaurer Lösung einwirken läßt, wie ich bereits bekannt gegeben habe. Es ist sehr unwahrscheinlich, daß etwa das Methylphenylhydrazon der Glukose eine Veränderung in dem Sinne erfährt, daß sich Fruktose bildet und erst aus dieser das Osazon entsteht. Viel wahrscheinlicher ist es dagegen, daß die längere Reaktionsdauer ihren Grund in der verhältnismäßig großen Stabilität des Methylphenylglukosehydrazons und außerdem in einer sterischen Behinderung hat,

nun fraglich, ob diese nicht dem aus dem Glase aufgenommenen Alkali zuzuschreiben ist und ich beabsichtige deshalb, diese Versuche in Platingefäßen zu wiederholen. Nirgends konnte ich aber auch nur eine Andeutung darüber finden, daß eine Umlagerung der in Betracht kommenden Zuckerarten in essigsaurer Lösung von irgend jemand je beobachtet worden wäre. Über die Umwandlung von Glukose in Fruktose unter dem Einflusse stärkerer Salzsäure ist von H. Rosin (Allg. medic. Central-Ztg., Bd. 72, 539, 1903) berichtet worden. Die entstandene Fruktose weist Rosin mittels der Seliwanoff'schen Reaktion nach, die jedoch für diesen Fall nicht beweiskräftig ist. Bekanntlich beruht dieselbe auf der Bildung von Humusstoffen aus Fruktose, welche beim Erhitzen derselben mit Salzsäure schon nach wenigen Sekunden entstehen. Da jedoch auch Glukose bei längerem Erhitzen mit Salzsäure Humusstoffe bildet, so ist es ganz selbstverständlich, daß Rosin einen positiven Ausfall der Seliwanoff'schen Reaktion beobachten mußte, auch wenn Fruktose nicht gebildet worden ist.

denn bei diesem Hydrazon muß zum Zwecke der Osazonbildung der Hydrazinrest an den sekundären Kohlenstoff treten, der dem endständigen benachbart ist, während beim Fruktosemethylphenylhydrazon der leichter zugängliche endständige Kohlenstoff in Aktion tritt, weshalb sich aus diesem stereochemischen Grunde die Osazonbildung der Fruktose leichter vollziehen muß. Auch der allmähliche Zuwachs der Osazonmenge (bei der Abscheidung mit Äther und Ligroin) muß nicht unbedingt seine Ursache in einer allmählichen Umlagerung haben. Ist es doch in der organischen Chemie eine sehr häufige Erscheinung, daß die Ausbeute an Reaktionsprodukten durch längeres Stehenlassen des Reaktionsgemisches vergrößert wird, wenn man es nicht mit Ionenreaktionen zu tun hat. Übrigens halte ich es für viel wahrscheinlicher, daß es sich in diesem Falle nur um eine allmähliche Abscheidung des bereits gebildeten Osazons handelt, bewirkt durch die hindernde Gegenwart der Nebenprodukte. Es vollzieht sich daher die Reaktion zum größten Teile nicht in dem Sinne »Glukose—Fruktose—Osazon«, sondern »Glukose—Glukosehydrazon—Osazon«. Dabei ist es natürlich immerhin möglich, daß sich trotzdem ein kleiner Teil der Glukose, wenn auch der größte in das Hydrazon übergeht, im Sinne einer Nebenreaktion in Fruktose umlagert.

Wenn es mir aber auch nicht gelungen wäre, den Vorgang der langsameren Osazonbildung der Glukose auf andere Weise zu erklären als durch Annahme einer vorhergehenden Umlagerung der Glukose in Fruktose, so wäre die Neuberg-Strauß'sche Methode zum Nachweis des Fruchtzuckers doch von vornherein zu verwerfen: Dürfte man aus der Bildung des Methylphenylosazons, das bei erhöhter Temperatur erst nach 24stündiger Reaktionsdauer entstanden ist, mit Bestimmtheit auf ursprünglich vorhanden gewesene Fruktose schließen? Wäre nicht vielmehr eher anzunehmen, daß in diesen Fällen Glukose vorhanden gewesen ist, die sich in Fruktose umgewandelt hat? Dies um so mehr, als Neuberg und Strauß die mit Methylphenylhydrazin versetzte Zuckerlösung durch einige Stunden stehen lassen und erst dann mit Essig-

säure ansäuern und in den Brutschrank stellen, um sie nun einer weiteren 24stündigen Einwirkung zu überlassen.

Wie in dem experimentellen Teile dieser Abhandlung gezeigt wird, genügt schon die Zeit von 24 Stunden (bisweilen eine noch viel kürzere Zeit), um aus Glukoselösungen das Osazon zu erhalten.

Wenn Neuberg die Isolierung des Osazons in Versuchen mit Glukose, bei 24stündigem Erwärmen im Brutschrank auf 40°, nicht gelungen ist, so hängt der negative Ausfall seiner Versuche nicht damit zusammen, daß die Glukose eine Aldose ist. Neuberg hat vielmehr nur nicht erkannt, wie sehr es bei diesem Verfahren auf die Konzentrationsverhältnisse bei den verschiedenen Temperaturen bis zu 40° ankomme. Bei entsprechender Rücksichtnahme auf diesen Umstand erhält man aus Glukose auf dem von ihm und Strauß vorgeschriebenen Wege stets positive Resultate, d. h. eine beträchtliche, wenn auch von der theoretischen Menge entfernte, Ausbeute an Osazon.

Das von Neuberg und Strauß[1] angewendete Verfahren zum Nachweis des Fruchtzuckers in den menschlichen Körpersäften sei hier in seinen wesentlichsten Zügen wiedergegeben: Die von den Eiweißkörpern und Salzen zum größten Teile befreite alkoholische Lösung wird auf ein kleines Volumen (ungefähr 30 $cm^3$) verdampft (es wird hiebei, wie schon oben erwähnt wurde, von einer Rücksichtnahme auf die Konzentration der Zuckerlösung nichts gesprochen) und, mit der entsprechenden Menge Methylphenylhydrazin versetzt, einige Stunden stehen gelassen und nötigenfalls filtriert. Hierauf erfolgt der Zusatz der entsprechenden Menge 50prozentiger Essigsäure und eventuell von so viel Alkohol, daß eine klare Lösung entsteht. Diese wird nun 24 Stunden lang im Brutschrank auf 40° (an einem anderen Orte[2] heißt es, bis höchstens 40°) erwärmt. Bei größeren Mengen Fruchtzucker scheidet sich das Osazon direkt kristallinisch, eventuell nach Zusatz von etwas Wasser ab. Bei geringeren Mengen erhält

---

[1] L. c.

[2] Berl. Ber., *37*, 4616 (1904).

man das Osazon auf Wasserzusatz zunächst als Öl, das bei öfterem Reiben, eventuell nach Impfung fest wird. Um schneller zum Ziele zu gelangen, wird das freiwillig oder durch Wasserzusatz ausgeschiedene ölige Methylphenylosazon durch Abgießen von der Mutterlauge getrennt und nochmals durch Dekantieren mit kaltem Wasser gewaschen, hierauf im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet, das resultierende Harz in absolutem Alkohol gelöst und in eine Kältemischung aus Äther und fester Kohlensäure gestellt. Das ausgeschiedene Osazon wird aus stark verdünntem Pyridin umkristallisiert.

Bei den von mir nach dieser Vorschrift ausgeführten Versuchen habe ich einerseits in vielen Fällen aus Glukoselösungen das Osazon zu isolieren vermocht, andrerseits aber auch die Wahrnehmung gemacht, daß selbst reine Fruktoselösungen mit Rücksicht auf die prozentische Ausbeute an Osazon die verschiedensten Verhältnisse aufweisen (die Zahlen schwanken zwischen 0 und 60$^0/_0$), so daß mitunter aus Fruktoselösungen unter Befolgung obiger Vorschrift kein Osazon erhalten werden kann. Letzteres ist gewöhnlich der Fall, wenn eine stärker konzentrierte Lösung von Fruktose durch 24 Stunden einer Temperatur von 40° ausgesetzt wird. In diesen Fällen scheidet sich das Osazon nach ungefähr 5 Stunden kristallinisch aus, zersetzt sich jedoch bei weiterer Einwirkung zu einem dunklen Öle, aus dem sich nur sehr wenig oder gar nichts mehr isolieren läßt. Hat man daher das Stadium der kristallinischen Abscheidung des Osazons übersehen, indem man die Lösung, der Vorschrift gemäß, erst nach 24 Stunden aus dem Brutschrank oder Thermostaten herausgeholt hat, so kann es vorkommen, daß man in dem ausgeschiedenen Öle kein Osazon nachweisen kann, wiewohl in der ursprünglichen Lösung sehr viel Fruktose vorhanden war. Im allgemeinen läßt sich je nach dem Grade der Zersetzung des Öls mehr oder weniger Osazon isolieren. Scheidet sich, wie dies auch Neuberg beobachtet hat, bisweilen aus der klaren Lösung das Öl erst bei Wasserzusatz aus, so liegt dies vor allem an der etwas größeren Alkoholmenge, die es in Lösung gehalten hat.

Die Behandlung des Öls zum Zwecke der Gewinnung des Osazons erfolgt, nach Neuberg, entweder durch öfteres Reiben, wobei das Öl fest wird, oder durch Waschen, Trocknen über konzentrierter Schwefelsäure und schließliches Lösen in absolutem Alkohol und Ausscheidung aus letzterem in einem Kältegemisch aus fester Kohlensäure und Äther. Ich habe diese beiden Arten der Isolierung des in den Ölen enthaltenen Osazons, die ich aus Glukoselösungen erhalten hatte, mit positivem Resultat erprobt, habe mich aber in der Regel der ersteren bedient, weil die andere Art, besonders bei Verarbeitung eines schon ziemlich stark zersetzten Öls, mit größeren Verlusten verbunden ist.

Das durch längeres Reiben festgemachte Produkt, welches häufig eine gummiartige bis starre Konsistenz annimmt, wird nach Abgießen des Wassers mit Äther versetzt und in demselben zerrieben, abfiltriert und nochmals in Äther digeriert. Das in Form eines gelbbraunen Pulvers erhaltene Osazon kristallisiert aus verdünntem Pyridin in gelbbraunen Nadeln aus.

Untersucht wurden Lösungen reiner Glukose, neben denen häufig gleichzeitig Parallelversuche mit Fruktose angestellt wurden, ferner Gemische von Glukose und Fruktose, normaler Harn, dem in dem einen Falle Glukose, in dem anderen Fruktose zugesetzt wurde, schließlich Diabetesharn, der frei von Fruktose gewesen ist.

## *A.* Lösungen reiner Glukose.

I. 2 *g* Glukose wurden in 30 $cm^3$ Wasser gelöst, mit 4·2 *g* Methylphenylhydrazin, 4·2 $cm^3$ (50prozentiger) Essigsäure und 5 $cm^3$ Alkohol versetzt, worauf die klare Lösung im Thermostaten durch 24 Stunden bei 37° im geschlossenen Kölbchen stehen gelassen wurde. Nach Ablauf dieser Zeit war etwas Öl ausgeschieden. Die über diesem Öle stehende trübe Flüssigkeit wurde abgegossen, mit etwas Wasser versetzt, wobei eine starke Emulsion entstand, und schließlich nach erfolgter Impfung mit einem Glasstabe energisch gerieben. Nach kurzer Zeit begann die Ausscheidung der rotgelben Osazonkristalle und war in ungefähr 2 Stunden,

während welcher Zeit wiederholt gerieben wurde, beendet. Die Kristalle wurden abfiltriert und getrocknet. Das schon im Thermostaten ausgeschiedene Öl wurde mit Äther digeriert, wobei ebenfalls etwas Osazon resultierte. Die Gesamtausbeute betrug bei diesem Versuche etwas über 0·8 *g* (zirka 19%, der Theorie).

II. Dieser Versuch wurde unter genau den gleichen Verhältnissen wie der obige ausgeführt, nur wurden diesmal 2 *g* Glukose in 40 *cm*³ Wasser gelöst. Das Osazon wurde in derselben Weise wie im Versuch I isoliert und ergab eine Ausbeute von 0·85 *g* (zirka 20%).

III. Eine den obigen Versuchen analog behandelte Lösung von 1·5 *g* Glukose, 30 *cm*³ Wasser, 3·2 *g* Methylphenylhydrazin, 3·2 *cm*³ Essigsäure (50prozentig) und 5 *cm*³ Alkohol ergab nahezu 0·8 *g* = 27%.

In einem anderen Falle erhielt ich aus 2 *g* Glukose in 35 *cm*³ ohne Impfung Osazon, welches ich durch öfteres Digerieren mit Äther gereinigt hatte. Da etwas Osazon hiebei in Lösung blieb, betrug die Ausbeute nur zirka 12%.

IV. An dieser Stelle will ich zwei erwähnenswerte Versuche anführen, bei denen sich das Osazon freiwillig direkt kristallinisch abgeschieden hatte. In diesen Fällen hatte ich die Reaktionsdauer der Neuberg'schen Vorschrift überschritten.

*a)* Eine mit I. übereinstimmende Lösung wurde zuerst im Thermostaten bei 38° durch 24 Stunden, hierauf eine gleiche Zeit bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach Verlauf dieser Zeit war neben etwas Öl eine beträchtliche Menge langer, verfilzter Osazonkristalle ausgeschieden. Aus dem mit Äther digerierten Produkte verblieb eine Ausbeute von 14%.

*b)* In diesem Falle hatte ich eine Lösung von 2 *g* Glukose in 35 *cm*³, eine zweite von 2 *g* Glukose in 40 *cm*³ Wasser durch 40 Stunden im Thermostaten bei 38° stehen gelassen. Die Kölbchen enthielten nach dieser Zeit kristallinisches Osazon (17% beziehungsweise 19%).

Ungünstiger gestaltete sich die Isolierung des Osazons bei ungefähr zweifacher Konzentration und einer Erhöhung der Temperatur:

V. 3·6 *g* Glukose wurden in 30 $cm^3$ Wasser gelöst, mit 7·5 *g* Methylphenylhydrazin, 7·5 $cm^3$ 50prozentiger Essigsäure und 5 $cm^3$ Alkohol versetzt, worauf die Lösung im verschlossenen Kölbchen durch 24 Stunden im Thermostaten bei 40° stehen gelassen wurde. Schon nach 16 Stunden war ein dunkles Öl ausgeschieden, das sich in den weiteren Stunden etwas vermehrt hat, aber auch stärker zersetzt gewesen ist. Das Öl wurde gewaschen, im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet, hierauf in absolutem Alkohol gelöst und in ein Kältegemisch aus fester Kohlensäure und Äther gestellt, wobei ein Teil des Osazons auskristallisierte, während der größere Teil in Lösung blieb und durch Abdunsten des Alkohols und Digerieren des getrockneten Produktes mit Äther teilweise isoliert wurde. Gesamtausbeute 1 *g* (= zirka 13%) Osazon.

Aus verdünnter Pyridinlösung umkristallisiert, nahm das Osazon die Form gelblichbrauner Nadeln an (Schmelzpunkt 140 bis 148°).

VI. Dieser Versuch war eine Wiederholung des unter V. angegebenen, jedoch bei etwas tieferer Temperatur (37 bis 38°). Die vom Öle abgegossene trübe Mutterlauge wurde mit dem Waschwasser des Öls vereinigt und lieferte nach öfterem Reiben kristallinisches Osazon in Form rotgelber Nadeln. Das Öl selbst wurde nach dem Dekantieren mit Wasser und öfterem Reiben über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet und hierauf mit Äther digeriert, filtriert und nochmals mit Äther behandelt. Ausbeute im ganzen 1·2 *g* (ungefähr 15%).

VII. In diesem Falle wurde das gleiche Reaktionsgemisch wie bei den zwei vorhergehenden Versuchen einer nur 18stündigen Einwirkung bei 40° überlassen. Das ausgeschiedene Öl wurde mit Wasser durch Dekantation gewaschen und erstarrte nach längerem Reiben unter Wasser. Nachdem das Wasser abgegossen, wurde das feste Produkt direkt mit Äther behandelt und ergab 0·7 *g* (= 9%) Osazon. Eine andere, ganz gleich

behandelte Lösung ergab schon nach 15 Stunden ungefähr die gleiche Menge Osazon.

VIII. In diesem Falle habe ich bei einer stärkeren Konzentration (3·6 *g* Glukose in 20 $cm^3$ Wasser und 10 $cm^3$ Alkohol) bei 40°, nach 24 Stunden ein schwarzes Öl erhalten, das nicht festzumachen war und kein Osazon geliefert hat.

IX. Unter Anwendung der gleichen Konzentrationsverhältnisse wie in VIII. (also bei 30 $cm^3$ der alkoholischen Lösung, wie es in der Vorschrift lautet) erhielt ich dagegen aus 3·6 *g* Glukose 1·3 *g* (= 17 %) Osazon, indem ich das Reaktionsgemisch durch 24 Stunden auf nur 30° erwärmte. Da sich wenig Öl freiwillig ausgeschieden hatte, wurde Wasser zugesetzt. Ohne die Mutterlauge abzugießen, wurde mit dem Glasstabe gerieben, worauf sich nach einiger Zeit das feste Produkt bildete, welches wie bei den obigen Versuchen mit Äther behandelt wurde.

In einem anderen Falle wurde unter den gleichen Umständen (ebenfalls bei 30°) ungefähr 15 % Osazon erhalten.

In einem dritten Falle war die Lösung klar geblieben, ergab aber, mit Wasser versetzt, eine Emulsion und etwas Öl. Bei starkem Reiben resultierte nach einiger Zeit ein festes Produkt, aus dem nach Behandlung mit Äther 0·7 *g* (zirka 9 %) Osazon gewonnen wurde.

X. Bei noch stärkerer Konzentration (1·8 *g* Glukose, 5 $cm^3$ Wasser, 5 $cm^3$ Alkohol) erhielt ich nach 24stündigem Erwärmen bei 30° sehr dunkles Öl, aus dem sich 6·5 % Osazon gewinnen ließ. Ein anderer Versuch, bei welchem ich statt 5 $cm^3$ Alkohol 12 $cm^3$ angewendet habe, ergab 4·6 % Osazon.

Die eben angeführten Versuche lassen erkennen, daß für die Darstellung des Methylphenylosazons aus Glukose, bei einer Reaktionsdauer von 24 Stunden, die Temperatur von ungefähr 37° sowie eine Konzentration, bei welcher auf 1 Teil Glukose 20 Teile Wasser entfallen, die besten Resultate erzielen lassen. Die angewandte Alkoholmenge war in diesen Fällen eine geringe. Bei starken Konzentrationen und einer Temperatur von 40° resultiert gewöhnlich ein stark zersetzes, öliges Produkt, aus welchem sehr wenig oder gar kein Osazon zu gewinnen ist.

### *B.* Versuche mit reiner Fruktose.

I. 3·6 *g* Fruktose, gelöst in 20 *cm*³ Wasser, versetzt mit 7·5 *g* Methylphenylhydrazin, 7·5 *cm*³ 50prozentiger Essigsäure und 5 *cm*³ Alkohol, ergaben bei 30° schon nach einer Stunde eine starke Trübung und Ölabscheidung. Bei der Besichtigung nach 15 Stunden fand ich das Kölbchen mit Osazonkristallen ganz erfüllt vor. Nach Verlauf von 24 Stunden der gesamten Reaktionsdauer erhielt ich eine Ausbeute von 58%.

Ein anderer, ganz analoger Versuch lieferte 57%.

II. Ungünstiger gestaltete sich die Ausbeute, als ich 1·8 *g* Fruktose in 30 *cm*³ Wasser gelöst hatte und nach dem Versetzen mit 4 *g* Methylphenylhydrazin, 4 *cm*³ Essigsäure (50%) und 12 *cm*³ Alkohol bei 30° durch 24 Stunden erwärmte. Ausbeute 23%. Ein Parallelversuch mit Glukose ergab nur äußerst wenig Osazon.

III. Dagegen erhielt ich bei starker Konzentration (1·8 *g* Fruktose in 5 *cm*³ Wasser und 5 *cm*³ [beziehungsweise 12 *cm*³] Alkohol) aus dem dunklen, teerigen Öle nach 24 Stunden bei 30° kein Osazon, während Glukose unter den gleichen Verhältnissen (siehe *A*, X) 6·5% (beziehungsweise 4·6%) ergeben hat.

IV. 1·8 *g* Fruktose in 30 *cm*³ Wasser mit 4 *g* Methylphenylhydrazin, 4 *cm*³ 50prozentiger Essigsäure und 7 *cm*³ Alkohol versetzt, zeigte bei 40°, nach 7 Stunden besichtigt, eine dichte Kristallmasse, die nach Verlauf der 24stündigen Erwärmungsdauer schon ein wenig zersetzt war. Ausbeute ungefähr 50%.

V. 3·6 *g* Fruktose, gelöst in 8 *cm*³ Wasser, versetzt mit 8 *cm*³ Alkohol, 8 *g* Methylphenylhydrazin und 8 *cm*³ 50prozentiger Essigsäure, wurden auf 40° erwärmt. Diese ziemlich stark konzentrierte Lösung war nach 5 Stunden ganz von Osazonkristallen erfüllt, die sich jedoch bei weiterer Einwirkung allmählich zersetzten, so daß nach 24 Stunden nur ein dunkles Öl resultierte, aus dem gar kein Osazon zu gewinnen

Tabellarische Zusammenstellung der obigen Versuche mit besonderer Berücksichtigung der Konzentration des in Wasser gelösten Zuckers.[1]

| Versuchszahl | Zucker | Wasser in Kubikzentimetern | Konzentration Zucker : Wasser | Alkohol in Kubikzentimetern | Temperatur in Graden Celsius | Stunden | Prozentische Ausbeute 2) | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *A*, I | Glukose 2 *g* | 30 | 1 : 15 | 5 | 37 | 24 | 19 | Nach Wasserzusatz, Impfen und Reiben direkt kristallisiertes Osazon. |
| II | » 2 *g* | 40 | 1 : 20 | 5 | 37 | 24 | zirka 20 | |
| III | » 1·5 *g* | 30 | 1 : 20 | 5 | 37 | 24 | » 27 | Nach Wasserzusatz, Impfen und Reiben direkt kristallisiertes Osazon (geringere Verluste). |
| | » 2 *g* | 35 | 1 : 17·5 | 5 | 37 | 24 | 12 | Durch Reiben (ohne Impfung). Wiederholt mit Äther gereinigt, daher größere Verluste. |
| IV, *a)* | » 2 *g* | 30 | 1 : 15 | 5 | 37 | 24 Stunden im Thermostaten, 24 Stunden bei Zimmertemperatur | 14 | Freiwillig ausgeschiedenes kristallisiertes Osazon. |
| *b)* | » 2 *g* | 35 | 1 : 17·5 | 5 | 38 | 40 | 17 | |
| | » 2 *g* | 40 | 1 : 20 | 5 | 38 | 40 | 19 | |

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| V | » 3·6 g | 30 | 1:8·3 | 5 | 40 | 24 | zirka 13 | Gewonnen aus dem dunklen Öle. |
| VI | » 3·6 g | 30 | 1:8·3 | 5 | 37—38 | 24 | » 15 | Durch Reiben kristallisiertes Osazon. |
| VII | » 3·6 g | 30 | 1:8·3 | 5 | 40 | 18 | » 9 | Aus dem Öle gewonnen. |
| | » 3·6 g | 30 | 1:8·3 | 5 | 40 | 15 | » 9 | |
| VIII | » 3·6 g | 20 | 1:5·5 | 10 | 40 | 24 | 0 | — |
| IX | » 3·6 g | 20 | 1:5·5 | 10 | 30 | 24 | 17 | Bei 30° ist daher aus Glukose auch in starker Konzentration derselben Osazon isolierbar. |
| X | » 1·8 g | 5 | 1:2·8 | 5 | 30 | 24 | 6·5 | |
| | » 1·8 g | 5 | 1:2·8 | 12 | 30 | 24 | 4·6 | |
| *B.* I | Fruktose 3·6 g | 20 | 1:5·5 | 5 | 30 | 24 | 58 | — |
| II | » 1·8 g | 30 | 1:16·7 | 12 | 30 | 24 | 23 | — |
| III | » 1·8 g | 5 | 1:2·8 | 5 (12) | 30 | 24 | 0 | — |
| IV | » 1·8 g | 30 | 1.16·7 | 7 | 40 | 24 | 50 | — |
| V | » 3·6 g | 8 | 1:2·2 | 8 | 40 | 24 | 0 | — |

1 Die relativen Verhältnisse des Zuckers zu dem angewendeten Methylphenylhydrazin und der 50prozentigen Essigsäure blieben bei allen Versuchen dieselben.

2 Der Berechnung der prozentischen Ausbeuten wurde stets die nach der Reaktionsgleichung theoretisch mögliche Menge zu Grunde gelegt, während Neuberg und Strauß die Osazonmenge mitunter auf die unter den günstigsten Bedingungen zu erhaltende Maximalausbeute (81 % der theoretischen = 100) bezogen haben.

war. Das Öl löste sich nach längerem Reiben vollständig in Äther auf.

Aus diesen Versuchen ist zu ersehen, daß Fruktose, unter günstigen Bedingungen, nach 24stündiger Reaktionsdauer eine bedeutend bessere Ausbeute liefert als Glukose, daß sie in stark konzentrierten Lösungen schon in kurzer Zeit Osazon bildet, welches jedoch nach 24stündiger Einwirkung vollständig zersetzt ist. Unter den letzteren Verhältnissen ist somit bei Beobachtung der Vorschrift von Neuberg und Strauß selbst aus Fruktose nach 24stündiger Erwärmung kein Osazon zu erhalten.

### *C.* Lösungen mit Glukose und Fruktose.

I. 1·3 *g* Glukose und 0·5 *g* Fruktose wurden in 15 $cm^3$ Wasser gelöst, mit 10 $cm^3$ Alkohol, 4 *g* Methylphenylhydrazin und 4 $cm^3$ 50prozentiger Essigsäure versetzt und im Brutschrank auf 40° durch 24 Stunden erwärmt. Das ausgeschiedene Öl wurde mit Wasser dekantiert, geimpft, im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet, in absolutem Alkohol gelöst und in ein Kältegemisch von fester Kohlensäure und Äther gestellt. Es schied sich jedoch kein Osazon aus.

II. 1·8 *g* Glukose + 1·8 *g* Fruktose wurden in 20 $cm^3$ Wasser (1:5·5) gelöst, mit 13 $cm^3$ Alkohol und den molekularen Mengen von Methylphenylhydrazin und 50prozentiger Essigsäure versetzt und durch 24 Stunden auf 40° erwärmt. Aus dem dunklen Öle war kein Osazon isolierbar.

III. Aus einer Mischung von 0·9 *g* Glukose und 0·9 *g* Fruktose, gelöst in 10 $cm^3$ Wasser, schied sich bei Zimmertemperatur erst nach 15 Stunden kristallinisches Osazon freiwillig aus, während das, bei Abwesenheit von Glukose, aus einer Lösung von 0·9 *g* Fruktose und ebenso aus 1·8 *g* Fruktose in 10 $cm^3$ Wasser ausgeschiedene Öl schon nach 4 bis 5 Stunden zu Osazonkristallen erstarrt war.

IV. Eine Verzögerung der freiwilligen Fruktosazonausscheidung bei Zimmertemperatur zeigte sich auch bei einem Gemisch von 1·3 *g* Glukose und 0·5 *g* Fruktose in 10 $cm^3$

Wasser, doch läßt sich die Abscheidung durch Reiben und Impfung, eventuell nach Wasserzusatz schon nach 5 Stunden erzielen.

### *D.* Normaler Harn, mit Zucker versetzt.

I. 200 *cm*³ normalen Harnes wurden in frischem Zustande mit etwas Essigsäure angesäuert, mit 4 *g* Glukose versetzt und im Vakuum bei niedriger Temperatur zu einem dünnen Sirup eingedampft. Dieser wurde nach Neuberg's Vorschrift mit Alkohol aufgekocht, filtriert, mit Tierkohle behandelt und auf 30 *cm*³ eingeengt. Nach Zusatz von 8·5 *g* Methylphenylhydrazin wurde die Lösung durch 5 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, filtriert, mit 8·5 *cm*³ 50prozentiger Essigsäure und 20 *cm*³ Alkohol versetzt und in dem Thermostaten bei 30° stehen gelassen. Nach 24 Stunden wurde die infolge der etwas größeren Alkoholmenge klar gebliebene Lösung mit Wasser versetzt und längere Zeit gerieben. Nach 2 Stunden wurde filtriert und das Produkt mit Äther zweimal digeriert. Ausbeute 8%.

II. Ein ganz gleich ausgeführter Versuch mit 4 *g* Fruktose ergab ein dunkles Öl, aus welchem an Osazon nur 16% der Theorie isoliert wurden.

### *E.* Diabetesharn.

I. Dieser Harn ergab bei der Polarisation einen Gehalt von 7·1% Traubenzucker, die Titration mit Fehling'scher Lösung zeigte 7·5% reduzierender Substanz, die Polarisation nach erfolgter Gärung 0·1° Linksdrehung. Es war daher kein Fruchtzucker vorhanden.

Von diesem Harne, der sofort nach der Ausscheidung angesäuert worden war, wurden zwei Portionen von je 160 *cm*³ im Vakuum unter 40° eingedampft, der sauer reagierende dünnflüssige Sirup nach der Vorschrift weiter behandelt. Die resultierende alkoholische Lösung von 30 *cm*³ Volumen, enthaltend ungefähr 12 *g* Glukose, wurde mit der entsprechenden Menge Methylphenylhydrazin und 50prozentiger Essigsäure versetzt und durch 24 Stunden auf 30° erwärmt. Durch Wasser-

zusatz wurde das Öl ausgefällt, durch längeres Reiben festgemacht und mit Äther behandelt. Aus der einen Portion erhielt ich 3 *g* Osazon, die vom Öle abgegossene Mutterlauge lieferte nach einiger Zeit noch ungefähr 0·7 *g* Osazon. Im ganzen 14·5% der Theorie. Die andere Portion zeigte die gleichen Verhältnisse und gab ebenfalls die gleiche Ausbeute.

Bei 40° würde dagegen nach den obigen Versuchen die gleiche Konzentration ebenso für Fruktose wie für Glukose ein negatives Resultat ergeben. So erhielt ich schon bei einer mäßigeren Konzentration einer in analoger Weise aus Diabetesharn gewonnenen alkoholischen Lösung von 33 $cm^3$, enthaltend 7·6 *g* Glukose, bei **40°** ein dunkles Öl, aus dem sich nur eine Spur Osazon isolieren ließ.

II. Ein anderer Harn, der bei der Polarisation 6·1% Traubenzucker zeigte, bei der Titration 6·6% ergab und nach der Gärung 0·2° links drehte, wurde entsprechend behandelt, so daß schließlich eine ungefähr 4·5 *g* Glukose enthaltende alkoholische Lösung von 53 $cm^3$ resultierte, welche, nach Zusatz der entsprechenden Mengen Methylphenylhydrazin und Essigsäure auf 40° erwärmt, schon nach 16 Stunden ein Öl ergab, aus dem 0·9 *g* = 10% Osazon gewonnen wurden.

III. Eine zweite Probe dieses Harnes mit 3 *g* Glukose in 35 $cm^3$ einer wenig Alkohol enthaltenden Lösung, gab nach 24 Stunden bei 37° zirka 0·72 *g* = 11% Osazon. Auch hier schied sich aus der vom Öle abgegossenen Flüssigkeit nach einiger Zeit kristallinisches Osazon aus, ohne daß geimpft worden wäre.

---

Die Ergebnisse der obigen Versuche sind im nachstehenden zusammengefaßt:

I. Die Osazonbildung mittels Methylphenylhydrazin ist nicht ausschließlich eine Ketosenreaktion:

*a)* Glukose bildet gleichfalls Methylphenylosazon, und zwar zum größten Teile auf dem Wege über das Hydrazon und nicht nach vorhergegangener Umlagerung in Fruktose.

*b)* Die Bildung des Methylphenylosazons aus der Fruktose geht schneller und in besserer Ausbeute vor sich als aus

der Glukose, weil das Fruktosehydrazon von Hydrazinbasen bedeutend leichter angegriffen wird als das Hydrazon der Glukose.[1]

II. Das von Neuberg und Strauß angegebene Verfahren zum Nachweis von Fruchtzucker in menschlichen Körpersäften ist unzuverlässig und unbrauchbar, denn

*a)* auch Glukose gibt bei Anwendung dieses Verfahrens das Osazon in ziemlich beträchtlicher Ausbeute;

*b)* nimmt man bei der Osazonbildung aus Glukose bei Zimmertemperatur eine vorausgehende Umlagerung in Fruktose an, so muß dies um so mehr bei diesem Verfahren geschehen, da sich eine Umlagerung bei erhöhter Temperatur in viel höherem Maße vollzieht;

*c)* auf die Konzentration der Zuckerlösung, von der die Ausbeute abhängig ist, wird von Neuberg und Strauß keine Rücksicht genommen;

*d)* Fruktose gibt zwar das Osazon auch bei ungeeigneter Konzentration, doch bewirkt letztere, daß es sich innerhalb der 24stündigen Reaktionsdauer wieder zersetzt, so daß, auch bei genauer Beobachtung der Vorschrift, aus Fruktoselösungen eventuell schließlich kein Osazon isoliert werden kann.

III. Beweisend für Fruktose ist die Abscheidung des Methylphenylosazons nur dann, wenn sie bei Zimmertemperatur in zirka 5 Stunden erfolgt ist. Die Gegenwart größerer Mengen Glukose beeinträchtigt die Geschwindigkeit der freiwilligen Abscheidung.

IV. Es erscheint keineswegs ausgeschlossen, ja es ist sogar wahrscheinlich, daß die von Neuberg und Strauß untersuchten Körpersäfte Glukose, nicht aber Fruktose enthalten haben. Jene zuckerhaltigen Lösungen aber, aus welchen von den genannten Forschern Osazon nicht isoliert werden konnte, dürften das negative Resultat wohl infolge ungünstiger Konzentrationsverhältnisse ergeben haben.

[1] Nach Maquenne (C. r. *112*, 799) gibt Fruktose auch mit Phenylhydrazin mehr als doppelt soviel Osazon, wie Glukose.



Zum Schlusse spreche ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Guido Goldschmiedt, für die mir bei der Durchführung dieser Arbeit durch vielfache Anregungen und Ratschläge erwiesene Unterstützung meinen besten Dank aus.

## Nachschrift.

Während der Korrektur vorstehender Abhandlung erschien in der »Zeitschr. für ang. Chemie« (Jahrg. 18, 982, 1905), ein kurzes Referat über einen von Ost auf der Hauptversammlung des »Vereines deutscher Chemiker« zu Bremen gehaltenen Vortrag »Umwandlung der Dextrose in Lävulose und Nachweis der Lävulose«. Hienach würde Dextrose, in 40—50$^0/_0$iger Schwefelsäure satt gelöst, neben anderen Umwandlungsprodukten auch 5—10$^0/_0$ Lävulose liefern. Bezüglich der Anwendung von Methylphenylhydrazin zum Nachweise der Lävulose bestätigt Ost meine Erfahrungen.

3. Juli 1905.

# Über substituierte Rhodaninsäuren und ihre Aldehydkondensationsprodukte

(III. Mitteilung)

von

**Rudolf Andreasch** und Dr. **Arthur Zipser.**

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Juli 1905.)

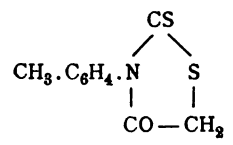
Wie schon in den früheren Mitteilungen [1] auseinandergesetzt wurde, sind diejenigen Aldehydkondensationsprodukte der substituierten Rhodaninsäuren, welche durch den Besitz einer auxochromen Hydroxylgruppe ausgezeichnet sind, kräftige, gelbe Farbstoffe, welche leider zu geringe Lichtechtheit besitzen, um praktische Verwendung finden zu können. Da durch die Vergrößerung des Moleküles eine Änderung der Eigenschaften der Farbstoffe im günstigen Sinne erwartet werden konnte, so wurden die höheren Homologen der Phenylrhodaninsäure, und zwar die *o*- und *p*-Tolyl- sowie die *m*-Xylylrhodaninsäure und von diesen wieder verschiedene Aldehydkondensationsprodukte dargestellt, welche zum Teil in der folgenden Mitteilung von Herrn Stuchetz beschrieben werden. Die Darstellung der substituierten Rhodaninsäuren erfolgt meist nach der bequemen Methode von Miolati-v. Braun,[2] zum Vergleich wurden dieselben aber

[1] Monatshefte für Chemie *24*, 499 und *25*, 159.

[2] Es ist in unserer letzten Mitteilung unerwähnt geblieben, daß bereits A. Miolati (Anal. Chem. Pharm. *262*, 82) im Laboratorium von Hantzsch eine Synthese der Rhodaninsäure aus dithiocarbaminsaurem Ammon und Chloressigester durchgeführt hat, das betreffende Zwischenprodukt $NH_2.CS.S.CH_2.COOC_2H_5$, welches dem von v. Braun dargestellten Ester $C_6H_5NH.CS.S.CH_2.COOC_2H_5$ (Ber. der deutschen chem. Gesellschaft *35*, 3386) entspricht, ist von M. Delépine (Bull. Soc. Chim. Paris [3], *29*, 48) erhalten worden.

auch nach unserer Synthese aus dem betreffenden Senföle und Thioglykolsäure gewonnen.

### ν-*o*-Tolylrhodaninsäure.




Das zur Darstellung verwendete *o*-tolyldithiocarbaminsaure Ammon wird in ziemlich guter Ausbeute aus den molekularen Mengen von *o*-Toluidin, Schwefelkohlenstoff und konzentriertem wässerigen Ammoniak in festen, farblosen, dicken Prismen oder daraus bestehenden Krusten erhalten. Dasselbe wurde in der Wärme mit Chloressigester umgesetzt.

Zur Darstellung nach der zweiten Synthese wurde *o*-Tolylsenföl längere Zeit mit einer wässerigen Lösung von Thioglykolsäure unter Zusatz von etwas Alkohol gekocht, das überschüssige Senföl durch Wasserdampf abgetrieben und die ausfallende Rhodaninsäure aus Alkohol umkristallisiert.

Die Substanz wurde in Gestalt weißer oder lichtgelber Nadeln vom Schmelzpunkt 101° erhalten; auch hier wurde, wie schon bei der Phenylrhodaninsäure, die Beobachtung gemacht, daß dem aus dem Senföl dargestellten Produkt eine lichtgelbe Farbe zukommt, während die Miolati-v. Braunsche Synthese ein farbloses Produkt liefert. Die gleiche Beobachtung hat auch Miolati gemacht. Seine, aus dithiocarbaminsaurem Ammon und Chloressigester dargestellte Rhodaninsäure war vollkommen weiß, während die gewöhnliche Rhodaninsäure stets etwas gefärbt erhalten wird.

Der Körper ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Eisessig und Äther ziemlich leicht löslich, am leichtesten wird er von Aceton aufgenommen.

Analyse:

I. 0·222 *g* Substanz gaben beim Verbrennen im offenen Rohre mit Kupferoxyd und Bleichromat 0·436 *g* Kohlensäure und 0·0854 *g* Wasser, entsprechend 0·11889 *g* Kohlenstoff und 0·00955 *g* Wasserstoff.

II. 0·331 *g* gaben 18 $cm^3$ trockenen Stickstoff bei 16° C. und 725·7 *mm* Druck, entsprechend 0·02031 *g* N.

III. 0·1749 *g* gaben beim Schmelzen mit Soda und Kaliumchlorat etc. 0·367 *g* Bariumsulfat, entsprechend 0·0504 *g* S.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{10}H_9ONS_2$ | | Gefunden I | II | III |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{10}$ | 119·10 | 53·75 | 53·56 | — | — |
| $H_9$ | 9·00 | 4·06 | 4·30 | — | — |
| N | 13·93 | 6·29 | — | 6·14 | — |
| $S_2$ | 63·66 | 28·73 | — | — | 28·81 |
| O | 15·88 | 7·17 | — | — | — |
| Molekulargewicht | 221·57 | | | | |

## β-Benzyliden-ν-*o*-Tolylrhodaninsäure.

```
                CS
               /  \
CH3.C6H4.N     S
               |      |
              CO — C=CH.C6H5
```

Dieser durch Erhitzen von *o*-Tolylrhodaninsäure mit Benzaldehyd in eisessigsaurer Lösung erhaltene Körper bildet nach dem Fällen durch Wasser und Umkristallisieren aus siedendem Alkohol feine Nadeln vom Schmelzpunkt 171°, in Wasser unlöslich, in Alkohol, Äther und besonders Aceton in der Wärme leicht löslich.

Analyse:

0·2096 *g* gaben 0·503 *g* Kohlensäure und 0·0827 *g* Wasser, entsprechend 0·13716 *g* C und 0·00925 *g* H.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{17}H_{13}ONS_2$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C | 65·54 | 65·44 |
| H | 4·21 | 4·41 |

## β-*o*-Oxybenzyliden-ν-*o*-Tolylrhodaninsäure.

```
                CS
               /  \
CH3.C6H4.N     S
               |      |
              CO — C=CH.C6H4.OH
```

Der in gleicher Weise wie die vorige Verbindung aus Salicylaldehyd erhaltene Körper bildet lichtgelbe Nadeln, welche meist

zu Kugeln oder Warzen vereinigt sind. Die Substanz beginnt bei 150° zu sintern, ist aber erst bei 158° vollkommen geschmolzen. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie bei dem Kondensationsprodukt mit Benzaldehyd. In Ammoniak ist der Körper mit intensiver roter Farbe löslich und wird durch Zusatz von Säure unter Umschlag der Farbe in Gelb anscheinend unverändert wiedergefällt. Beim Übergießen mit Lauge färben sich die Kristalle infolge der Bildung des Natronsalzes rot, lösen sich aber nur langsam und anscheinend unter Zersetzung auf; beim Ansäuern macht sich der Geruch nach Phenylsenföl bemerkbar. Der Körper ist auch in geschmolzenem Wachs und in geschmolzener Stearinsäure ziemlich leicht löslich, dieselben intensiv gelb färbend.

Versuche, diese Rhodaninsäure zum Färben von Wolle zu verwenden, schlugen wegen ihrer Unlöslichkeit fehl.

Analyse:

0·2012 *g* gaben 0·459 *g* Kohlensäure und 0·0748 *g* Wasser, entsprechend 0·12517 *g* C und 0·00836 *g* H.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{17}H_{13}O_2NS_2$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C.......... | 62·33 | 62·21 |
| H.......... | 4·00 | 4·15 |

**ν-*p*-Tolylrhodaninsäure.**

$$\begin{array}{ccc} & CS & \\ & / \quad \backslash & \\ CH_3.C_6H_4.N & & S \\ | & & | \\ CO & — & CH_2 \end{array}$$

Wurde aus *p*-tolyldithiocarbaminsaurem Ammon[1] und Chloressigsäureäthylester in Gestalt lichtgelber, feiner Nadeln vom Schmelzpunkt 160° erhalten; sie zeigen dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie die *o*-Verbindung.

[1] Losanisch, Ber. der deutschen chem. Gesellschaft *24*, 3026.

Analyse:

I. 0·219 *g* gaben 0·4306 *g* Kohlensäure und 0·082 *g* Wasser, entsprechend 0·1174 *g* C und 0·00917 *g* H.

II. 0·308 *g* gaben 17·7 *cm*³ trockenen Stickstoff bei 17° C. und 732·4 *mm* Druck, entsprechend 0·02008 *g* N.

III. 0·216 *g* gaben beim Schmelzen mit Soda und Kaliumchlorat etc. 0·450 *g* Bariumsulfat, entsprechend 0·0618 *g* S.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{10}H_9ONS_2$ | | Gefunden | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | I | II | III |
| $C_{10}$ | 119·10 | 53·75 | 53·62 | — | — |
| $H_9$ | 9·00 | 4·06 | 4·19 | — | — |
| N | 13·93 | 6·29 | — | 6·52 | — |
| $S_2$ | 63·66 | 28·73 | — | — | 28·72 |
| O | 15·88 | 7·17 | — | — | — |
| Molekulargewicht | 221·57 | | | | |

### β-Benzyliden-ν-*p*-Tolylrhodaninsäure.

```
                  CS
                 /  \
CH3.C6H4.N       S
          |       |
          CO — C=CH.C6H5
```

In schon beschriebener Weise durch Kondensation von *p*-Tolylrhodaninsäure und Benzaldehyd in eisessigsaurer Lösung erhalten, bildet sie einen chromgelben Kristallfilz, aus feinen Nädelchen bestehend; der Schmelzpunkt liegt bei 187·5°. Löslichkeitsverhältnisse wie bei der entsprechenden *o*-Verbindung.

Analyse:

0·1798 *g* gaben 0·4313 *g* Kohlensäure und 0·069 *g* Wasser, entsprechend 0·11761 *g* C und 0·0077 *g* H.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{17}H_{13}ONS_2$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C | 65·54 | 65·41 |
| H | 4·21 | 4·28 |

## β-*o*-Oxybenzyliden-ν-*p*-Tolylrhodaninsäure.

```
              CS
             /  \
CH3.C6H4.N      S
            |      |
           CO — C=CH.C6H4.OH
```

Aus *p*-Tolylrhodaninsäure und Salicylaldehyd dargestellt, bildet die Substanz mikroskopische, chromgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 198° und den Löslichkeitsverhältnissen wie die oben beschriebene Verbindung. In Ammoniak ist sie, wie die *o*-Verbindung, mit roter Farbe löslich. Beim Erwärmen mit Lauge wird sie rasch gespalten unter Entwicklung des Geruches nach Tolylsenföl; Zusatz von Säure bewirkt jetzt die Abscheidung feiner weißer Kristalle; wird die Flüssigkeit nun mit einem Tropfen verdünnten Eisenchlorids und etwas Ammoniak versetzt, so entsteht eine tief smaragdgrüne Färbung. Offenbar handelt es sich um eine α-Sulfhydryl-*o*-Cumarsäure

$$HO.C_6H_4.CH{=}C.SH.COOH,$$

welche eine analoge Eisenreaktion geben wird, wie sie der eine von uns für die unter gleichen Umständen aus Benzylidenrhodaninsäure entstehende Sulfhydrylzimtsäure beschrieben hat.[1]

Die Oxybenzylidentolylrhodaninsäure ist wie die anderen hydroxylhaltigen Aldehydkondensationsprodukte ein gelber Farbstoff, der sich wohl zum Färben von Fetten eignen würde, wegen seiner Unlöslichkeit im Wasser aber nicht zum Färben von Faserstoffen.

Analyse:

0·2184 *g* gaben 0·4978 *g* Kohlensäure und 0·084 *g* Wasser, entsprechend 0·13746 *g* C und 0·00939 *g* H.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{17}H_{13}O_2NS_2$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C.......... | 62·33 | 62·16 |
| H ......... | 4·00 | 4·30 |

[1] Andreasch, Monatshefte für Chemie *10*, 81.

### ν-*m*-Xylylrhodaninsäure.

$$\begin{array}{c} \quad\quad\quad CS \\ \quad\quad\quad / \quad \backslash \\ (CH_3)_2.C_6H_3.N \quad\quad S \\ \quad\quad\quad | \quad\quad | \\ \quad\quad\quad CO - CH_2 \end{array}$$

Zur Darstellung des als Ausgangsmaterial notwendigen xylyldithiocarbaminsauren Ammoniaks wurden *m*-Xylidin, Schwefelkohlenstoff und wässeriges, hochprozentisches Ammoniak in äquivalenten Mengen gemischt; das Gemenge erwärmt sich zwar als Beweis der eingetretenen Reaktion, scheidet aber beim Erkalten keine Kristalle ab. Es wurde deshalb direkt mit der berechneten Menge von Chloressigester versetzt, wobei Erwärmung eintrat. Zur Beendigung der Reaktion wurde noch eine halbe Stunde unter Rückfluß am Wasserbade erhitzt und das Einwirkungsprodukt durch Wasserzusatz gefällt. Es wurde so ein in Wasser unlösliches, in Alkohol und Äther leicht lösliches, bräunlichgelbes Öl erhalten, das nicht zum Kristallisieren zu bringen war. Daß aber die gesuchte Xylylrhodaninsäure vorlag, erweisen die Analysen der mit Benzaldehyd und *m*-Nitrobenzaldehyd dargestellten Kondensationsprodukte.

### β-Benzyliden-ν-*m*-Xylylrhodaninsäure.

$$\begin{array}{c} \quad\quad\quad CS \\ \quad\quad\quad / \quad \backslash \\ (CH_3)_2.C_6H_3.N \quad\quad S \\ \quad\quad\quad | \quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad CO - C{=}CH.C_6H_5 \end{array}$$

Bildet chromgelbe Nädelchen, beginnt bei 160° zu sintern, ist aber erst bei 171° vollständig geschmolzen. In Wasser unlöslich, in organischen Solventien, besonders in Aceton, in der Wärme leicht löslich.

Analyse:

0·2141 *g* gaben 0·5204 *g* Kohlensäure und 0·0912 *g* Wasser, entsprechend 0·1419 *g* C und 0·0102 *g* H.



In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{18}H_{15}ONS_2$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C.......... | 66·40 | 66·32 |
| H ......... | 4·65 | 4·76 |

Das Kondensationsprodukt mit Salicylaldehyd konnte nur als dicker, honigartiger Sirup erhalten werden, der keine Neigung zum Kristallisieren zeigte. Wegen seiner ungünstigen Eigenschaften und der jedenfalls mangelnden Reinheit wurde von einer Analyse abgesehen.

**β-*m*-Nitrobenzyliden-ν-*m*-Xylylrhodaninsäure.**

```
                      CS
                     /  \
(CH3)2.C6H3.N          S
                  |      |
                 CO — C=CH.C6H4.NO2
```

Das Rohprodukt bildet ebenfalls einen dicken Sirup, der aber beim Übergießen mit Alkohol allmählich erstarrte. Durch Aufstreichen auf Tonplatten und Umkristallisieren wurden hochgelbe Nädelchen von gleichen Eigenschaften wie die übrigen Kondensationsprodukte erhalten, nur war die Löslichkeit in organischen Solventien etwas geringer.

Analyse:

0·2048 *g* gaben 0·4375 *g* Kohlensäure und 0·0743 *g* Wasser, entsprechend 0·1193 *g* C und 0·0083 *g* H.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{18}H_{14}O_3N_2S_2$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C.......... | 58·33 | 58·25 |
| H ......... | 3·81 | 4·05 |

Es war von Interesse, die Eigenschaften jener Rhodaninsäuren und ihrer Aldehydkondensationsprodukte kennen zu lernen, welche in dem in ν-Stellung substituierten aromatischen Radikal eine Hydroxylgruppe enthalten und damit vermutlich Verwandtschaft zur Faser aufweisen würden. In dieser Absicht wurden die folgenden Verbindungen dargestellt.

## ν-*o*-Oxyphenylrhodaninsäure.

```
              CS
             /  \
HO.C6H4.N     S
          |     |
         CO — CH2
```

Die Oxyphenylrhodaninsäure wurde nach dem Verfahren von Miolatti-v. Braun durch Einwirkung von Chloressigester auf *o*-oxyphenyldithiocarbaminsaurem Ammon in der Wärme dargestellt.

Letztere, bisher noch unbekannte Verbindung wird leicht durch Zusammenbringen von *o*-Amidophenol, Schwefelkohlenstoff und konzentriertem wässerigen Ammoniak ohne Zusatz von Weingeist erhalten. Der nach kurzem ausfallende Kristallbrei wurde ohne weitere Reinigung mit den äquivalenten Mengen von Chloressigester unter Zusatz von Weingeist am Rückflußkühler erwärmt, der Alkohol nach einiger Zeit abdestilliert, worauf sich aus dem teilweise kristallinischen Rückstand auf Zusatz von Wasser ein Öl abschied, das, in Äther aufgenommen, nach Abdestillieren des letzteren und einigem Reiben kristallinisch erstarrte. Durch die übliche Reinigung auf Tonplatten und Umkristallisieren aus Alkohol wurde ein farbloses oder häufig schwach gelblichgrün gefärbtes Kristallpulver erhalten, das keinen scharfen Schmelzpunkt zeigte, sondern bei 160° zu sintern begann und erst bei 185° vollkommen geschmolzen war.

Der neue Körper ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Äther und Aceton, besonders in der Wärme, ziemlich leicht löslich. In Alkalien löst er sich schon in der Kälte ohne Färbung auf, Säuren fällen daraus einen kristallinischen Niederschlag, während die Lösung mit Eisenchlorid und Ammoniak starke Reaktion auf Thioglykolsäure gibt. Es wird also die Substanz schon in der Kälte mindestens teilweise in Thioglykolsäure und wahrscheinlich *o*-Oxyphenylsenföl gespalten.

Analyse:

I. 0·2011 *g* gaben 0·3532 *g* Kohlensäure und 0·0593 *g* Wasser, entsprechend 0·0963 *g* C und 0·0066 *g* H.



II. 0·2348 *g* gaben 13·2 *cm*³ trockenen Stickstoff bei 18° C. und 733·6 *mm* Druck, entsprechend 0·0149 *g* N.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_9H_7O_2NS_2$ | Gefunden I | Gefunden II |
|---|---|---|---|
| C........ | 47·95 | 47·89 | — |
| H........ | 3·13 | 3·29 | — |
| N........ | 6·23 | — | 6·36 |

**β-Benzyliden-ν-*o*-Oxyphenylrhodaninsäure.**

```
            CS
           /  \
HO.C6H4.N      S
         |     |
         CO — C = CH.C6H5
```

Durch halbstündiges Erhitzen der vorigen Verbindung mit der molekularen Menge von Benzaldehyd in eisessigsaurer Lösung erhalten; zur Isolierung verdampft man das Lösungsmittel am Wasserbad und kristallisiert den schmierigen Rückstand aus heißem Alkohol um. Die Substanz stellt goldgelbe Blättchen oder Flitter dar, vom Schmelzpunkt 211° und von den schon mehrfach erwähnten Löslichkeitsverhältnissen.

Da die Substanz in Wasser vollkommen unlöslich ist, konnten Färbeversuche nicht vorgenommen werden.

Analyse:

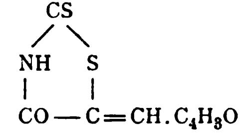
0·2041 *g* gaben 0·4583 *g* Kohlensäure und 0·0683 *g* Wasser, entsprechend 0·1249 *g* C und 0·0076 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{16}H_{11}O_2NS_2$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C.......... | 61·29 | 61·23 |
| H ......... | 3·54 | 3·74 |

Es wurden auch die entsprechende *p*-Oxyphenylrhodaninsäure und ihre Kondensationsprodukte mit Benzaldehyd und Salicylaldehyd dargestellt, doch gelang es nicht, von denselben, vermutlich mangels genügender Reinheit, gut stimmende Analysenzahlen zu erhalten, weshalb auf diese Verbindungen nicht näher eingegangen werden soll.

## β-Furfurylidenrhodaninsäure.




Es wurde bereits in der letzten Abhandlung erwähnt, daß die Rhodaninsäuren sich wie mit anderen Aldehyden auch leicht mit Furfurol unter Wasserabspaltung kondensieren.

Das Kondensationsprodukt mit der gewöhnlichen Rhodaninsäure erhält man leicht durch Erhitzen der Komponenten in äquimolekularen Mengen in Eisessiglösung, Verdampfen des letzteren am Wasserbad, Aufstreichen der schmierigen Kristallmasse auf Tonplatten und Umkristallisieren aus siedendem Alkohol.

Die Furfurylidenrhodaninsäure stellt dunkelbraune Kristallnadeln dar mit stahlblauer Oberflächenfarbe, welche bei langsamer Ausscheidung zu lockeren Drusen und Sternchen vereinigt sind. In Wasser ist die Verbindung auch in der Hitze sehr schwer löslich, in Alkohol und Aceton ziemlich leicht, etwas weniger leicht in Äther. Einen Schmelzpunkt besitzt die Substanz nicht, denn sie beginnt bei 204° zu sintern und sich zu schwärzen, ohne zu schmelzen.

Analyse:

0·2107 *g* gaben 0·3498 *g* Kohlensäure und 0·045 *g* Wasser, entsprechend 0·0954 *g* C und 0·00503 *g* H.

| In 100 Teilen: | Berechnet für $C_8H_5O_2NS_2$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C.......... | 45·54 | 45·27 |
| H ......... | 2·38 | 2·39 |

## β-Furfuryliden-ν-Phenylrhodaninsäure.

```
        CS
       /  \
C6H5.N     S
     |     |
     CO — C=CH.C4H3O
```

Die Verbindung kristallisiert nach längerem Erhitzen der Komponenten in Eisessig teils schon in der Wärme oder

vollständiger beim Erkalten in chromgelben Nädelchen aus, die nach einmaligem Umkristallisieren aus siedendem Alkohol vollkommen rein sind. Letztere Kristalle bilden sehr feine Nadeln, welche unter dem Mikroskope als haarförmige, mehrfach gekrümmte und durchschlungene Gebilde von höchst charakteristischem Aussehen sich darstellen (siehe Abbildung). Die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnliche wie bei der vorigen Verbindung. Der Schmelzpunkt liegt bei 183°.



Analyse:

0·1971 *g* gaben 0·4227 *g* Kohlensäure und 0·0584 *g* Wasser, entsprechend 0·1153 *g* C und 0·0065 *g* H.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{14}H_9O_2NS_2$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C.......... | 58·49 | 58·48 |
| H ......... | 3·16 | 3·31 |

Die Eigenschaft dieser Verbindung oder der Furfurylidenrhodaninsäure legte den Gedanken nahe, daß sich diese Verbindungen zu einer quantitativen Furfurolbestimmung verwenden ließen. Es verbinden sich sowohl die gewöhnliche wie auch die Phenylrhodaninsäure schon beim Erhitzen mit einer wässerigen, etwa einprozentigen Furfurollösung damit anscheinend quantitativ; wenn man aber diese Flüssigkeiten verdampft, so tritt immer wieder der Furfurolgeruch auf, was einem Zerfall der gebildeten Verbindung unter dem hydrolysierenden Einfluß des Wassers zuzuschreiben ist. Es mußte daher von weiteren quantitativen Versuchen abgesehen werden.

**β-Dimethyl-*p*-Aminobenzylidenrhodaninsäure.**

```
      CS
     /  \
   NH    S
   |     |
   CO — C = CH.C6H4.N(CH3)2
```

Nachdem sich herausgestellt hatte, daß jene Kondensationsprodukte der Rhodaninsäuren, welche in dem durch den Aldehyd eingeführten Phenylrest eine Hydroxylgruppe als auxochrome Gruppe besitzen, Verwandtschaft zur Faser erkennen ließen, wurde der Versuch gemacht, eine basische auxochrome Gruppe durch Vermittlung des leicht zu beschaffenden Dimethyl-*p*-Aminobenzaldehyds einzuführen. Auch hier gelingt die Vereinigung leicht beim Erhitzen der Komponenten mit Eisessig unter Rückflußkühlung; das Kondensationsprodukt kristallisiert entweder direkt aus oder wird beim Verdampfen des Lösungsmittels oder beim Fällen mit Wasser oder Weingeist erhalten und durch Umkristallisieren aus kochendem Weingeist leicht rein erhalten. Alle dargestellten Verbindungen zeichnen sich durch gutes Kristallisationsvermögen und prächtige Färbungen aus.

Die Dimethylamidobenzylidenrhodaninsäure bildet ein dunkelbraunrotes Kristallpulver, welches bei 200° zu sintern beginnt, sich bei weiterem Erhitzen immer mehr schwärzt und erst bei etwa 246° vollkommen geschmolzen ist. Die Verbindung ist in Wasser nahezu unlöslich, löst sich auch in siedendem Alkohol nur sehr wenig mit gelber Farbe, beim Erkalten und Abdestillieren in dunkelroten Krusten sich abscheidend, welche fast das Aussehen von amorphem Phosphor haben. Die Substanz ist auch in starken Säuren mit gelber Farbe löslich und wird daraus nach dem Verdünnen durch Ammoniak in amorphen braunroten Flocken gefällt.

Analyse:

0·2026 *g* gaben 0·4037 *g* Kohlensäure und 0·0873 *g* Wasser, entsprechend 0·1101 *g* C und 0·0097 *g* H.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{12}H_{12}ON_2S_2$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C ......... | 54·49 | 54·34 |
| H ......... | 4·52 | 4·83 |

**β-Dimethyl-*p*-Aminobenzyliden-ν-Methylrhodaninsäure.**

```
         CS
        /  \
CH3.N       S
     |      |
     CO — C = CH.C6H4.N(CH3)2
```

Zinnoberrotes, schimmerndes Kristallpulver oder Schüppchen (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt 220°, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol, Äther und besonders in Aceton sind. Übergießt man die Substanz mit konzentrierter Salzsäure, so färbt sie sich offenbar unter Bildung eines Chlorhydrates gelb und löst sich mit gleicher Farbe auf; beim Verdünnen der Lösung tritt Dissoziation ein, die Flüssigkeit färbt sich rot und scheidet rote Flocken der unveränderten Verbindung ab.

Analyse:

0·2058 *g* gaben 0·423 *g* Kohlensäure und 0·0981 *g* Wasser, entsprechend 0·1153 *g* C und 0·0109 *g* H.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{13}H_{14}ON_2S_2$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C ......... | 56·05 | 56·05 |
| H ......... | 5·07 | 5·34 |

**β-Dimethyl-*p*-Aminobenzyliden-ν-Äthylrhodaninsäure.**

```
          CS
         /  \
C2H5.N       S
      |      |
      CO — C = CH.C6H4.N(CH3)2
```

Dunkelrote Schuppen von prächtigem Aussehen, an Azobenzol erinnernd, Schmelzpunkt 155°, mit gleichen Löslichkeitsverhältnissen wie die vorige Verbindung.

Analyse:

0·2124 *g* gaben 0·4487 *g* Kohlensäure und 0·1057 *g* Wasser, entsprechend 0·1223 *g* C und 0·0118 *g* H.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{14}H_{16}ON_2S_2$ | Berechnet |
|---|---|---|
| C ......... | 57·47 | 57·60 |
| H ......... | 5·52 | 5·56 |

**β-Dimethyl-*p*-Aminobenzyliden-ν-Allylrhodaninsäure.**

$$\begin{array}{l} \qquad\quad CS \\ \qquad \diagup \quad \diagdown \\ C_3H_7.N \qquad S \\ \qquad | \qquad\; | \\ \quad CO-C=CH.C_6H_4.N(CH_3)_2 \end{array}$$

Kleine ziegelrote Blättchen und Schüppchen vom Schmelzpunkt 131°. Die Substanz ist auch in siedendem Wasser etwas löslich und färbt Wolle bei Zusatz von etwas Alkohol prächtig orangerot; leider ist die Farbe nach 14tägiger Belichtung verblaßt; auch ist die Herstellung des Farbstoffes zu kostspielig, um an eine praktische Verwertung zu denken.

Analyse:

0·2185 *g* gaben 0·4727 *g* Kohlensäure und 0·1055 *g* Wasser, entsprechend 0·1289 *g* C 0·01178 *g* H.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{15}H_{16}ON_2S_2$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C ......... | 59·15 | 59·01 |
| H ......... | 5·30 | 5·39 |

**β-Dimethyl-*p*-Aminobenzyliden-ν-Phenylrhodaninsäure.**

$$\begin{array}{l} \qquad\quad CS \\ \qquad \diagup \quad \diagdown \\ C_6H_5.N \qquad S \\ \qquad | \qquad\; | \\ \quad CO-C=CH.C_6H_4.N(CH_3)_2 \end{array}$$

Stellt ein zinnoberrotes Kristallpulver dar (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt 235°; ist in Wasser unlöslich, auch in Alkohol und Äther nur wenig löslich, das beste Lösungsmittel ist wieder Aceton. Gegenüber Säure verhält sie sich wie die vorigen Verbindungen.

Analyse:

0·2052 *g* gaben 0·4785 *g* Kohlensäure und 0·0881 *g* Wasser, entsprechend 0·1304 *g* C und 0·0098 *g* H.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{18}H_{16}ON_2S_2$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C ......... | 63·47 | 63·58 |
| H ......... | 4·74 | 4·80 |

**β-Dimethyl-*p*-Aminobenzyliden-ν-*o*-Tolylrhodaninsäure.**

$$\begin{array}{lcl} & CS & \\ & \diagup \quad \diagdown & \\ CH_3.C_6H_4.N & & S \\ \quad\quad\quad\quad | & & | \\ \quad\quad\quad\quad CO & — & C{=}CH.C_6H_4.N(CH_3)_2 \end{array}$$

Prächtige gelbrote Nädelchen mit schwach blauer Oberflächenfarbe, vom Schmelzpunkt 209° und den schon öfter erwähnten Löslichkeitsverhältnissen.

Analyse:

0·1883 *g* gaben 0·4441 *g* Kohlensäure und 0·0868 *g* Wasser, entsprechend 0·1211 *g* C und 0·0097 *g* H.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{19}H_{18}ON_2S_2$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C ......... | 64·35 | 64·31 |
| H ......... | 5·12 | 5·15 |

**β-Dimethyl-*p*-Aminobenzyliden-ν-*p*-Tolylrhodaninsäure.**

$$\begin{array}{lcl} & CS & \\ & \diagup \quad \diagdown & \\ CH_3.C_6H_4.N & & S \\ \quad\quad\quad\quad | & & | \\ \quad\quad\quad\quad CO & — & C{=}CH.C_6H_4.N(CH_3)_2 \end{array}$$

Orangegelbe, sehr zarte Nädelchen, Schmelzpunkt 206°, von gleichen Löslichkeitsverhältnissen wie die oben beschriebenen Verbindungen.

Analyse:

0·2024 *g* gaben 0·478 *g* Kohlensäure und 0·0969 *g* Wasser, entsprechend 0·1303 *g* C und 0·0108 *g* H.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{19}H_{18}ON_2S_2$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C .......... | 64·35 | 64·40 |
| H .......... | 5·12 | 5·35 |

**β-Dimethyl-*p*-Aminobenzyliden-ν-*m*-Xylylrhodaninsäure.**

$$
\begin{array}{lcl}
 & CS & \\
 & / \quad \backslash & \\
(CH_3)_2.C_4H_3.N & & S \\
| & & | \\
CO & — & C{=}CH.C_6H_4.N(CH_3)_2
\end{array}
$$

Diese Verbindung bildet Nädelchen, welche noch lichter orangerot sind wie die vorige Verbindung, so daß die fünf Kondensationsprodukte des Dimethylaminobenzaldehyds mit Rhodaninsäure, Phenyl-, *o*-Tolyl-, *p*-Tolyl- und *m*-Xylylrhodaninsäure eine ganz regelmäßige Farbenskala von Dunkelkirschrot bis hellem Orange aufweisen.

Die Verbindung besitzt wie die früher beschriebenen Xylylverbindungen keinen glatten Schmelzpunkt, indem dieselbe bei 188° zu sintern begann, aber erst bei 200° vollkommen geschmolzen war. Möglicherweise rührt das davon her, daß das verwendete Xylidin nicht vollkommen rein war, obwohl es als solches bezogen und außerdem über das Acetat nach der Methode von Limpach[1] gereinigt worden war.

Analyse:

0·2257 *g* gaben 0·5371 *g* Kohlensäure und 0·1103 *g* Wasser, entsprechend 0·1465 *g* C und 0·0123 *g* H.

---

[1] D. R. P. Nr. 39947; Schultz, Chemie des Steinkohlenteers, 2. Auflage, 1900, I, 80.



In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{20}H_{20}ON_2S_2$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C ......... | 65·15 | 64·90 |
| H ......... | 5·48 | 5·46 |

Es ließ sich erwarten, daß die von einem von uns beschriebene[1] Oxybenzylidenrhodaninsäure als phenolartiger, in Laugen löslicher Körper mit Diazokörpern sich kuppeln würde. Dies ist auch in der Tat der Fall und wurden solche Verbindungen mit Diazobenzolchlorid, Diazobenzolsulfosäure, Diazonitrobenzol, Diazonaphthalinsulfosäure (1,4) etc. hergestellt. Es sind durchwegs sehr lichtechte gelbe oder orangerote Farbstoffe, welche Wolle und Seide direkt anfärben, aber wegen ihrer kostspieligen Herstellungsweise und ihres geringen Egalisierungsvermögens keine praktische Verwendung zulassen. Es wurde daher auch verzichtet, dieselben in analysenreinem Zustande herzustellen.

[1] Zipser, Monatshefte für Chemie, *23.* 958.

# Über substituierte Rhodaninsäuren und deren Aldehydkondensationsprodukte

(IV. Mitteilung)

von

cand. chem. **Josef Stuchetz.**

Aus dem Laboratorium von Prof. R. Andreasch in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Juli 1905.)

Im Anschluß an die vorstehende Abhandlung wurden zur Vervollständigung der Reihe einige Aldehydkondensationsprodukte der *o*- und *p*-Tolylrhodaninsäure nach den bereits beschriebenen Methoden dargestellt.

### β-*m*-Nitrobenzyliden-*v*-*o*-Tolylrhodaninsäure.

```
                 CS
                /  \
CH3.C6H4.N      S
           |      |
          CO —— C = CH.C6H4.NO2.
```

Die Substanz stellt ein chromgelbes, kristallinisches Pulver dar, das in Wasser unlöslich ist, sich in heißem Alkohol gut, in Aceton schon in der Kälte löst und bei 193° schmilzt.

Analyse:

0·242 *g* gaben 0·505 *g* Kohlensäure und 0·0762 *g* Wasser, entsprechend 0·1377 *g* C und 0·0085 *g* H.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{17}H_{12}O_3N_2S_2$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C .......... | 57·25 | 56·83 |
| H .......... | 3·39 | 3·49 |

## β-*p*-Nitrobenzyliden-*v*-*o*-Tolylrhodaninsäure.

Bildet chromgelbe, goldglänzende Kristallblättchen von dem Aussehen des Helianthins, welche auch in kochendem Alkohol sehr schwer löslich sind und bei 240° sich zu schwärzen beginnen, aber erst bei 260° ganz geschmolzen sind.

Analyse:

0·2864 *g* gaben 0·6007 *g* Kohlensäure und 0·0871 *g* Wasser, entsprechend 0·1638 *g* C und 0·00967 *g* H.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{17}H_{12}O_3N_2S_2$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C | 57·25 | 57·19 |
| H | 3·39 | 3·38 |

## β-*p*-Methoxylbenzyliden-*v*-*o*-Tolylrhodaninsäure.

```
               CS
              /  \
CH3.C6H4.N      S
             |      |
            CO —— C = CH.C6H4.OCH3.
```

Diese aus *o*-Tolylrhodaninsäure und Anisaldehyd gewonnene Substanz bildet grünlichgelbe, feinste Nädelchen, die in Wasser unlöslich, in heißem Alkohol und Äther schwer löslich sind und am leichtesten von heißem Aceton aufgenommen werden. Der Schmelzpunkt liegt unscharf bei 208 bis 212°. Ausbeute 66% der Theorie.

Analyse:

I. 0·2256 *g* gaben 0·5253 *g* Kohlensäure und 0·0845 *g* Wasser, entsprechend 0·1432 *g* C und 0·0090 *g* H.

II. 0·401 *g* gaben 14·5 $cm^3$ trockenen Stickstoff bei 17° C. und 720·33 *mm* Druck, entsprechend 0·01618 *g* N.

III. 0·31 *g* gaben beim Schmelzen mit Natriumcarbonat und Kaliumchlorat etc. 0·4228 *g* Bariumsulfat, entsprechend 0·0579 *g* S.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{18}H_{15}O_2NS_2$ | | Gefunden I. | Gefunden II. | Gefunden III. |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{18}$ | 214·38 | 63·28 | 63·49 | — | — |
| $H_{15}$ | 15·00 | 4·42 | 4·16 | — | — |
| N | 13·93 | 4·11 | — | 4·04 | — |
| $S_2$ | 63·66 | 18·85 | — | — | 18·67 |
| $O_2$ | 31·76 | 9·37 | — | — | — |
| Mol.-Gew. | 338·73 | | | | |

**β-*p*-Oxy-*m*-Methoxylbenzyliden-*v*-*o*-Tolylrhodaninsäure.**

```
              CS
             /  \
CH3.C6H4.N       S
          |      |
          CO ——  C = CH.C6H3.OH.OCH3.
```

Aus *o*-Tolylrhodaninsäure und Vanillin erhalten, stellt die Verbindung ein chromgelbes, kristallinisches Pulver dar vom Schmelzpunkt 168°. Die Substanz ist auch in Alkohol sehr leicht löslich und war nur schwierig zum Kristallisieren zu bringen.

Analyse:

0·1759 *g* gaben 0·3833 *g* Kohlensäure und 0·0682 *g* Wasser, entsprechend 0·1061 *g* C und 0·0076 *g* H.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{18}H_{15}O_3NS_2$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C | 60·45 | 60·35 |
| H | 4·22 | 4·30 |

**β-Methylen-3-4-Dioxybenzyliden-*v*-*o*-Tolylrhodaninsäure.**

```
              CS
             /  \
CH3.C6H4.N       S            O
          |      |          /   \
          CO ——  C = CH.C6H3     CH2.
                            \   /
                              O
```

Wird aus der *o*-Tolylrhodaninsäure und Piperonal leicht in grünlichgelben Nadeln erhalten, die in siedendem Alkohol

schwer löslich, in Äther fast unlöslich sind, von Aceton aber leicht aufgenommen werden und den Schmelzpunkt 190° haben.

Analyse:

0·1596 *g* gaben 0·3559 *g* Kohlensäure und 0·054 *g* Wasser, entsprechend 0·0971 *g* C und 0·006 *g* H.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{18}H_{18}O_3NS_2$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C .......... | 60·79 | 60·81 |
| H .......... | 3·68 | 3·76 |

**β-Cinnamylen-*v*-*o*-Tolylrhodaninsäure.**

```
                  CS
                 /  \
CH3.C6H4.N          S
           |         |
          CO ——— C = CH—CH = CH.C6H5
```

Durch Kondensation mit Zimtaldehyd erhalten, bildet die Verbindung glänzende, orangerote Nadeln oder einen Kristallfilz, der in Alkohol schwer, in Äther und Aceton leicht löslich ist und einen Schmelzpunkt von 175° aufweist.

Analyse:

0·2262 *g* gaben 0·56 *g* Kohlensäure und 0·0937 *g* Wasser, entsprechend 0·1527 *g* C und 0·0104 *g* H.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{18}H_{14}ONS_2$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C .......... | 67·60 | 67·51 |
| H .......... | 4·34 | 4·60 |

**β-Furfuryliden-*v*-*o*-Tolylrhodaninsäure.**

```
                  CS
                 /  \
CH3.C6H4.N          S
           |         |
          CO ——— C = CH.C4H3O.
```

Wird die Lösung äquivalenter Mengen von Tolylrhodaninsäure und Furfurol in Eisessig etwa 3 Viertelstunden erhitzt,

so fällt beim Erkalten ein Kristallbrei aus, der nach dem Umkristallisieren aus Alkohol lange, braune Nadeln bildet, die eine prächtige blaue Oberflächenfarbe aufweisen. Unter dem Mikroskop betrachtet, erscheinen sie als honiggelbe, zu Bündeln zusammengelagerte Nadeln mit schiefer Endfläche. Die Verbindung ist selbst in kochendem Alkohol sehr schwer löslich, leichter in Äther und Aceton. Der Schmelzpunkt liegt bei 144°.

Analyse:

0·1895 *g* gaben 0·4144 *g* Kohlensäure und 0·0654 *g* Wasser, entsprechend 0·113 *g* C und 0·0073 *g* H.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{15}H_{11}O_2NS_2$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C .......... | 59·74 | 59·63 |
| H .......... | 3·63 | 3·85 |

### β-*p*-Nitrobenzyliden-*v*-*p*-Tolylrhodaninsäure.

$C_{17}H_{12}O_3N_2S_2$.[1]

Die Substanz bildet orangegelbe, glänzende Kristallschuppen vom Schmelzpunkt 201°, die etwas schwerer löslich sind wie die *o*-Verbindung.

Analyse:

0·21 *g* gaben 0·4405 *g* Kohlensäure und 0·0756 *g* Wasser, entsprechend 0·1201 *g* C und 0·0084 *g* H.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{17}H_{12}O_3N_2S_2$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C .......... | 57·25 | 57·20 |
| H .......... | 3·39 | 4·00 |

### β-*p*-Methoxylbenzyliden-*v*-*p*-Tolylrhodaninsäure.

$C_{18}H_{15}O_2NS_2$.

Grünlichgelbes Kristallpulver, leichter löslich in organischen Solventien als die entsprechende *o*-Tolylverbindung; der Schmelzpunkt liegt bei 170°.

[1] Da die Konstitutionsformeln dieser Verbindungen sich von den vorbeschriebenen nur durch Stellung der Methylgruppe im Tolyl unterscheiden, ist ihre Wiederholung überflüssig.

Analyse:

0·1978 $g$ gaben 0·4582 $g$ Kohlensäure und 0·081 $g$ Wasser, entsprechend 0·1249 $g$ C und 0·009 $g$ H.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{18}H_{15}O_2NS_2$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C .......... | 63·28 | 63·17 |
| H .......... | 4·42 | 4·51 |

### β-*p*-Oxy-*m*-Methoxylbenzyliden-*v*-*p*-Tolylrhodaninsäure.

$C_{18}H_{15}O_3NS_2$.

Das Vanillinkondensationsprodukt bildet ein hochgelbes, kristallinisches Pulver, das bereits in kaltem Alkohol, noch leichter in heißem sowie in siedendem Äther und Aceton löslich ist und bei 202° schmilzt.

Analyse:

I. 0·1862 $g$ gaben 0·4116 $g$ Kohlensäure und 0·07 $g$ Wasser, entsprechend 0·1122 $g$ C und 0·0077 $g$ H.

II. 0·3966 $g$ gaben 15·5 $cm^3$ trockenen Stickstoff bei 17° C. und 710·83 $mm$ Druck, entsprechend 0·01707 $g$ N.

III. 0·2266 $g$ gaben beim Schmelzen mit Natriumcarbonat und Kaliumchlorat etc. 0·2949 $g$ Bariumsulfat, entsprechend 0·0408 $g$ S.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{18}H_{15}O_3NS_2$ | | Gefunden | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | I | II | III |
| C .......... | 214·38 | 60·45 | 60·28 | — | — |
| H .......... | 15·00 | 4·22 | 4·17 | — | — |
| N .......... | 13·93 | 3·92 | — | 4·30 | — |
| S .......... | 63·66 | 17·95 | — | — | 17·70 |
| O .......... | 47·64 | 13·43 | — | — | — |
| Mol.-Gew. ... | 354·61 | | | | |

### β-Methylen-3-4-Dioxybenzyliden-*v*-*p*-Tolylrhodaninsäure.

$C_{18}H_{13}O_3NS_2$.

Das aus der *p*-Tolylrhodaninsäure und Piperonal hergestellte Produkt stellt ebenfalls ein chromgelbes, kristallinisches

Pulver dar, das in den organischen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich ist und bei 197° schmilzt. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug hier 98% der Theorie.

Analyse:

0·2108 *g* gaben 0·47 *g* Kohlensäure und 0·07 *g* Wasser, entsprechend 0·1281 *g* C und 0·0077 *g* H.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{18}H_{13}O_3NS_2$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C .......... | 60·79 | 60·80 |
| H .......... | 3·68 | 3·68 |

## β-Cinnamylen-*v*-*p*-Tolylrhodaninsäure.

$C_{18}H_{14}ONS_2$.

Dieselbe bildet ein dunkelorangegelbes Pulver, aus mikroskopischen Nädelchen bestehend, das in heißem Alkohol und Äther sich wenig löst, aber leicht von Aceton aufgenommen wird. Der Schmelzpunkt liegt bei 185°.

Analyse:

0·2262 *g* gaben 0·56 *g* Kohlensäure und 0·0937 *g* Wasser, entsprechend 0·1527 *g* C und 0·0104 *g* H.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{18}H_{14}ONS_2$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C .......... | 67·60 | 67·43 |
| H .......... | 4·34 | 4·43 |

## β-Furfuryliden-*v*-*p*-Tolylrhodaninsäure.

$C_{15}H_{12}O_2NS_2$.

Diese Verbindung wurde nicht in so großen Nadeln wie die entsprechende *o*-Verbindung erhalten und bildete nur ein grüngelbes, kristallinisches Pulver, das in siedendem Alkohol ziemlich leicht löslich ist und einen Schmelzpunkt von 186° aufweist.

Analyse:

0·2027 *g* gaben 0·4436 *g* Kohlensäure und 0·0642 *g* Wasser, entsprechend 0·1209 *g* C und 0·00713 *g* H.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{15}H_{11}O_2NS_2$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C .......... | 59·74 | 59·68 |
| H .......... | 3·63 | 3·51 |

# Über die Hydrolyse des Eiereiweißes

von

**A. Adensamer** und **Ph. Hoernes.**

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juli 1905.)

Nachdem Skraup[1] bei der Hydrolyse des Kaseins verschiedene bisher nicht aufgefundene Aminosäuren nachgewiesen hatte, unternahmen wir es, das Hühnereiweiß auf dieselben zu prüfen.

Die Verarbeitung der Produkte der Hydrolyse erfolgte in derselben Weise wie beim Kasein. Es wurde verestert, durch Ausschütteln mit Äther-Alkohol die Hauptmenge der Aminosäuren als salzsaure Ester extrahiert, sodann abgestuft mit Phosphorwolframsäure ausgefällt, und schließlich wurden Kupfersalze dargestellt und diese in Fraktionen von verschiedener Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Äther zerlegt.

Aus den in heißem Wasser leicht löslichen Phosphorwolframaten wurde in recht erheblicher Menge eine kristallisierende Aminosäure gewonnen, die nach allen Eigenschaften mit dem *d*-Alanin identisch ist. Es gelang in dessen Mutterlaugen nicht Fraktionen aufzufinden, welche Glykokoll enthalten hätten. Um nachzuweisen, ob dieses nicht doch vorhanden ist und vielleicht in die Ätherauszüge übergegangen war, wurden die bei dem Ausschütteln mit Äther erhaltenen Amidosäuren in Ester abgeführt und nach E. Fischer im Vakuum fraktioniert destilliert.

Auch hier gelang der Glykokollnachweis nicht. Dieses dürfte deshalb im Hühnereiweiß nicht vorhanden sein, wie

[1] Monatshefte für Chemie, Bd. XXV, p. 633.

auch schon bisher ohne ganz strikte Beweise angenommen wird.

Da Fischer die Untersuchung der Ester nur soweit geführt hatte, um nachweisen zu können, ob Pyrrolidincarbonsäure vorhanden sei, haben wir die Fraktionen der Ester, die niedriger sieden als jene, welche die genannte Säure enthalten, untersucht und in diesen gewöhnliches Leucin und neben diesem ein äußerst schwierig trennbares Gemisch aufgefunden, welches vermutlich aus Aminovaleriansäure und dem von Ehrlich [1] aufgefundenen Isoleucin besteht.

Pyrrolidincarbonsäure war nicht vorhanden. In den niedrigst siedenden Fraktionen der Ester wurde ziemlich reine Aminovaleriansäure nachgewiesen.

*d*-Alanin und Aminovaleriansäure sind also auch im Hühnereiweiß vorhanden, was bisher nicht festgestellt worden ist.

Aus den Kupfersalzen aus Kasein hat Skraup die Kasein- und Kaseansäure abgeschieden, wir erhielten auch aus dem Hühnereiweiß beträchtliche Mengen Kupfersalze. Sie waren aber ganz anders gefärbt und hatten auch sonst andere Eigenschaften wie die aus dem Kasein. Ihre Untersuchung wurde durch den Umstand, daß sie große Mengen anorganischer Salze enthielten, noch viel schwieriger, als es beim Kasein der Fall ist.

Um einigermaßen Anhaltspunkte zu erhalten, wurden die verschiedenen Fraktionen nach der Vorschrift von Fischer mit Naphthalinsulfochlorid behandelt. Die Ausbeute an krystallisierten Substanzen war immer sehr gering, in manchen Fraktionen Null, mitunter entstanden nur Öle. Die einzige Substanz, die endlich rein erhalten wurde, erwies sich als Naphthalinsulfamid. Dieses Resultat war deshalb überraschend, weil, um diese Komplikation zu vermeiden, vor dem Schütteln mit Naphthalinsulfochlorid die alkalisch gemachten Lösungen durch Destillation im Vakuum von Ammoniak befreit worden waren und die Anwesenheit von Ammoniaks in den letzten Destillaten festgestellt werden konnte.

---

[1] Ehrlich, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, *37*, II, p. 1809.



Wenn auch negative Resultate mit Mißtrauen aufgenommen werden müssen, glauben wir doch mit Wahrscheinlichkeit sagen zu können, daß Kasean- und Kaseinsäure, wenn überhaupt, so nur in ganz untergeordneter Menge im Eiereiweiß vorhanden sein werden.

## Experimenteller Teil.

Eiereiweiß wurde nach E. Fischer hydrolysiert und verestert, sodann wie es beim Kasein von Skraup beschrieben ist, mit Äther-Alkohol durch achtmaliges Schütteln die Hauptmenge der Aminosäuren in Form der Salzsäureverbindungen ihrer Ester entfernt.

Die ätherunlösliche Flüssigkeit wurde fraktionell mit Phosphorwolframsäure gefällt.

Für je ein halbes Kilo hydrolysiertes Eiweiß wurden hintereinander 230, 250, sodann 1250, 360 und 440 *g* Phosphorwolframsäure verwendet. Die einzelnen Niederschläge wurden scharf abgesaugt und mit Wasser gewaschen, die späteren Filtrate vor der folgenden Fällung durch Eindampfen konzentriert. Das Filtrat der letzten Fällung gab weiter eingedampft auch nach weiterem Zusatz von Phosphorwolframsäure keine erhebliche Fällung.

Die ersten Niederschläge sind in kochendem Wasser so gut wie nicht, die folgenden werden immer leichter löslich, ebenso in stark verdünntem Weingeist. Die vierte und fünfte Fällung wurden jede für sich einer systematischen Kristallisation unterzogen, welche darin bestand, daß in 50 % Weingeist gelöst, vom Ungelösten filtriert, das weingeistige Filtrat bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft und die leichtest löslichen Anteile schließlich aus Wasser umkristallisiert wurden.

Derart wurden in Wasser so gut wie unlösliche Anteile von der Hauptmenge, die in heißem Wasser ziemlich leicht, in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist, getrennt.

Letztere, die ziemlich einheitliche Kristalle zeigte, wurde mit Baryt in bekannter Weise zerlegt.

Auch hier zeigte sich wie beim Kasein, daß die Phosphorwolframate mittlerer Löslichkeit nach dem Zersetzen die reichlichsten Kristallisationen liefern.

Aus dem Phosphorwolframat IV wurde weniger von den kristallisierten Amidosäuren erhalten als aus V.

Die Mutterlaugen der ersten Anschüsse der freien Amidosäuren gaben bei weiterem längeren Stehen neuerliche Kristallisationen.

Durch systematisches Umkristallisieren aus Wasser wurden Fraktionen erhalten, die schließlich bei 287 ° schmolzen und andere, deren Schmelzpunkt bei 276 ° stehen blieb. Als letztere aber in das Kupfersalz verwandelt, dieses umkristallisiert und dann mit Schwefelwasserstoff zersetzt wurde, stieg der Schmelzpunkt ebenfalls auf 287 °.

Eine andere Säure von niedrigerem Schmelzpunkt war nicht zu isolieren.

Die erwähnte Säure ist all ihren Eigenschaften nach *d*-Alanin.

1. 0·1883 *g* gaben 0·2763 *g* $CO_2$ und 0·1230 *g* $H_2O$
2. 0·1872 *g* » 0·2755 *g* » » 0·1223 *g* »
3. 0·1378 *g* » 0·2062 *g* » » 0·1024 *g* »
4. 0·1674 *g* » 0·2500 *g* » » 0·1180 *g* »
5. 0·1879 *g* » 0·2790 *g* » » 0·1348 *g* »
6. 0·1979 *g* » 27·4 $cm^3$ N bei 16° und 731 *mm*.

Die Analysen 1 und 2 sind nach Lippmann-Fleissner, 3—5 im Glaser'schen Ofen ausgeführt.

| | Berechnet für $C_3H_7O_2N$ | Gefunden | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | 6. |
| C............ | 40·40 % | 40·02 | 40·32 | 40·52 | 40·65 | 40·49 | — |
| H............ | 7·91 % | 7·25 | 7·34 | 8·00 | 7·88 | 7·82 | — |
| N............ | 15·75 % | — | — | — | — | — | 15·53 |

Die Elementaranalysen nach Lippmann-Fleissner haben auch hier wieder für den Wasserstoff viel zu niedrige Werte gegeben.

Das Kupfersalz bildet in Wasser mit tiefblauer Farbe lösliche, blättrige Aggregate. Es wurde zur Analyse bei 105° getrocknet.

0·1973 *g* gaben 0·2170 *g* $CO_2$, 0·0817 *g* $H_2O$ und 0·0653 *g* CuO
0·1396 *g* » 0·1531 *g* » 0·0551 *g* » » 0·0464 *g* »

| | Berechnet für $C_6H_{12}O_4N_2Cu$ | Gefunden | |
|---|---|---|---|
| C............ | 30·30 | 30·04 | 29·91 |
| H............ | 5·04 | 4·64 | 4·38 |
| Cu............ | 26·51 | 26·50 | 26·55 |

Auch die nicht ganz reine Säure vom Schmelzpunkt 276° gab dieselben Zahlen. C = 39·66 und 39·96, H = 7·07 und 6·73, N = 15·53 und 15·62 %.

Für C = 5, t = 19° wurde die spezifische Drehung in Salzsäure von 22·5 % Gehalt mit $[\alpha]_D = +14 \cdot 0°$ gefunden.

Das Chlorhydrat kristallisiert in dicken Prismen vom Schmelzpunkt 204°. Es ist in Wasser äußerst leicht, in Alkohol und konzentrierter Salzsäure sehr schwer löslich.

0·2938 *g* über Kalk im Vakuum getrocknet gaben 0·3362 *g* AgCl.

| | Berechnet für $C_3H_8O_2NCl$ | Gefunden |
|---|---|---|
| Cl............ | 28·14 | 28·13 |

Das nach der Methode von E. Fischer[1] dargestellte Benzoylalanin hatte den Schmelzpunkt 150—152°. Bei der Darstellung entstand auch Benzoësäureanhydrid vom Schmelzpunkt 42°.

## Kupfersalze.

Das Filtrat von der letzten Fällung mit Phosphorwolframsäure wurde, so wie es beim Kasein von Skraup beschrieben wurde, von Phosphorwolframsäure, Barytsalzen und Glutaminsäure befreit und das Filtrat der Fällung mit Alkohol mit Kupferoxyd gekocht. Die eingedampfte Lösung wurde dann mit demselben Volumen Alkohol versetzt, wobei sich ein Kupfersalz abschied.

Das Filtrat wurde zum dicken Sirup gedampft und sodann mit absolutem Alkohol angerührt.

---

[1] E. Fischer, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, *32*, II., p. 3454.

Beide Fällungen wurden durch Lösen in Wasser von unlöslichen Beimengungen befreit und durch Wiederholen des Verfahrens in Fraktionen zerlegt.

Keine der erhaltenen Fraktionen hatte die Farbe und Konsistenz der beim Kasein erhaltenen Fraktionen, aus denen Kasean-, respektive Kaseinsäure erhalten wurden. Alle Fraktionen enthielten in beträchtlicher Menge anorganische Salze (Ammonium- und Kalium-Kupfersulfat), welche zum Teil bei den fraktionellen Fällungen in hübschen Kristallen ausfielen. Auch als die einzelnen Fraktionen mit Schwefelwasserstoff zerlegt wurden, kristallisierte nur sehr wenig aus, ebenso als das Chlor mit Silberoxyd entfernt wurde und ähnlichen Versuchen.

Um doch einige Anhaltspunkte zu erhalten, wurden die aus den einzelnen Kupfersalzen erhaltenen Verbindungen mit Naphthalinsulfochlorid behandelt.

Die erhaltenen Sirupe wurden zunächst durch Eindampfen im Vakuum mit verdünnter Natronlauge von Ammoniak befreit und dann nach der Vorschrift von Fischer [1] behandelt.

Es wurden ungefähr je 5 *g* der Sirupe in 50 $cm^3$ Normalnatronlauge gelöst und mit einer Lösung von 10 *g* Naphthalinsulfochlorid in Äther vier Stunden auf der Maschine geschüttelt. Nach je einer Stunde (im ganzen dreimal) wurden noch je 50 $cm^3$ Normalnatronlauge zugefügt. Der Äther wurde abgehoben, die alkalische Lösung einmal mit frischem Äther durchgeschüttelt, filtriert und mit Salzsäure angesäuert, wobei sich bei einigen Fraktionen direkt ein Niederschlag bildete, der nach längerem Stehen in der Kälte sich vermehrte und kristallinisch wurde; bei anderen fiel zuerst ein dunkles Öl aus und später der kristallinische Niederschlag, wobei das Öl auch teilweise erstarrte.

Die erhaltenen Kristallisationen wurden abgesaugt und aus verdünntem Alkohol oftmals umkristallisiert. Sie erwiesen sich als äußerst schwer trennbare Gemische, die zum Teil auch aschehaltig waren. Bei den äußerst langwierigen Fraktionierungen wurden schließlich so geringe Mengen reiner Sub-

---

[1] E. Fischer, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. 1902, III., p. 3779.



stanz erhalten, daß an weitere Untersuchungen nicht zu denken war.

Aus den in Alkohol löslichen Kupfersalzen wurde einmal in größerer Menge eine gut kristallisierende einheitliche Verbindung erzielt, die sich aber als Naphthalinsulfamid erwies. F. p. 217—218°.

0·1300 *g* gaben 0·2785 *g* $CO_2$, 0·0502 *g* $H_2O$
0·1353 *g* » 0·2873 *g* $CO_2$, 0·0515 *g* $H_2O$
0·1925 *g* » 12·4 *cm*³ N t = 18°, 743 *mm*,
0·2640 *g* » nach Asbòth 0·3065 *g* $BaSO_4$.

| | Berechnet für $C_{10}H_9SO_2N$ | Gefunden | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| C | 57·97 | 58·43 | 58·13 | — | — |
| H | 4·35 | 4·32 | 4·27 | — | — |
| N | 6·76 | — | — | 7·28 | — |
| S | 15·46 | — | — | — | 15·90 |

## In Äther lösliche salzsaure Ester.

Die Untersuchung der kristallisierenden Phosphorwolframate ergab, daß in ihnen Alanin vorhanden ist, sie gab aber keinen Anhaltspunkt für die Anwesenheit von Glykokoll. Es war nicht ausgeschlossen, daß dieses in die Ätherausschüttlung übergangen wäre.

Da diese von der Verwendung von Kupfergefäßen herrührendes Kupfer gelöst enthielt, wurden die Ester von zwei Kilogrammen Albumin in verdünnter Salzsäure wieder gelöst und mit Schwefelwasserstoff von Kupfer befreit. Die Lösung wurde im Vakuum bei Wasserbadtemperatur verdampft und der sirupöse Rückstand zweimal mit absolutem Alkohol verestert. Die erhaltenen salzsauren Ester wurden nach E. Fischer[1] weiter verarbeitet.

Die vereinigten ätherischen Lösungen wurden rasch mit trockenem Kaliumkarbonat durchgeschüttelt und mit ent-

[1] E. Fischer, Hydrolyse des Kaseins. Zeitschrift für physiologische Chemie. Bd. 33, p. 151.



wässertem Natriumsulfat zwölf Stunden getrocknet. Die filtrierte Lösung wurde schließlich abdestilliert und das zurückbleibende Gemisch der freien Ester aus einer kleinen Kupferretorte über freier Flamme einer Destillation unter vermindertem Drucke unterworfen. Die Menge des Gemisches nach dem Abdestillieren des Äthers bei normalem Druck betrug 390 *g*.

Im Anfang ging noch Äther und Alkohol über, daher der Abgang von 52 *g* der erhaltenen Mengen. Wir erhielten bei den angegebenen Drucken folgende Fraktionen:

| | | | |
|---|---|---|---|
| I. ............ | 40— 60° | 60 *mm* | 9 *g* |
| II. ........... | 60— 70° | 13 *mm* | 13 *g* |
| III. ........... | 70— 80° | 15 *mm* | 10 *g* |
| IV. ............ | 80—100° | 14 *mm* | 28 *g* |
| V. ............ | 100—110° | 14 *mm* | 66 *g* |
| VI. ............ | 110—120° | 17 *mm* | 42 *g* |
| VII. ............ | 120—150° | 20 *mm* | 40 *g* |
| VIII. ............ | 150—170° | 20 *mm* | 51 *g* |
| IX. ............ | 170—200° | 30 *mm* | 20 *g* |
| X. ............ | 200—220° | 20 *mm* | 23 *g* |
| Rückstand ........ | | | 36 *g* |
| | | Summe.. | 338 *g* |

### Fraktion I und II.

Die Ester wurden mit konzentrierter Salzsäure mehrmals eingedampft und erstarrten beim Erkalten zu Kristallen. Der Rückstand betrug bei Fraktion I 2·7 *g*, bei Fraktion II 11·6 *g* feucht. Beide Mengen wurden jede für sich in der dreifachen Menge absoluten Alkohols gelöst, in einer Kältemischung gekühlt, trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet, und die Lösung mit reinem Glykokollester geimpft.[1] Eine Kristallisation trat nicht ein, womit die Abwesenheit von Glykokoll ziemlich sicher gestellt erschien. Die Esterlösungen wurden nun wieder mit Salzsäure verseift und dann zur Kristallisation eingedampft und die Kristalle auf Ton abgepreßt.

Das Produkt aus Fraktion II betrug 1·17 *g*, das aus Fraktion I noch weniger. Die Substanz aus I begann bei 170°

---

[1] Nach E. Fischer. Zeitschrift für physiologische Chemie, *35*, p. 230.



zu sintern und war bei 180—182° unter Gasentwicklung geschmolzen; die Substanz aus II schmolz bei 209°.

Eine Chlorbestimmung der Fraktion II gab folgendes Resultat:

0·2948 *g* trocken im Vakuum über Schwefelsäure gaben 0·2706 *g* AgCl.

| | Berechnet für $C_5H_{12}O_2NCl$ | Gefunden |
|---|---|---|
| Cl ............ | 23·12 | 22·696 |

Beide Fraktionen wurden mit frisch gefälltem Silberoxyd genau entchlort und dann mit gefälltem Kupferoxyd in Kupfersalze verwandelt. Aus beiden Lösungen wurden zwei Kristallisationsanschüsse erzielt, die trocken schwach blau gefärbt waren und unter dem Mikroskop unregelmäßige Platten zeigten.

Die Kupfersalze wurden auf Ton abgepreßt und zu den Analysen bei 135° getrocknet.

Fraktion I. Kristallisation 1.

0·1951 *g* gaben 0·0528 *g* CuO, 0·2936 *g* $CO_2$ und 0·1209 *g* $H_2O$.

| | Berechnet für $C_{10}H_{20}N_2O_4Cu$ | Gefunden |
|---|---|---|
| Cu ............. | 21·51 | 21·62 |
| C .............. | 40·59 | 41·04 |
| H .............. | 6·77 | 6·93 |

Fraktion I. Kristallisation 2.

0·1092 *g* gaben 0·0288 *g* CuO.

| | Gefunden |
|---|---|
| Cu .............. | 21·07 |

Fraktion II. Kristallisation 1.

0·2116 *g* gaben 0·0562 *g* CuO, 0·3122 *g* $CO_2$ und 0·1322 *g* $H_2O$.

| | Berechnet für $C_{10}H_{20}N_2O_4Cu$ | Gefunden |
|---|---|---|
| Cu ............. | 21·51 | 21·22 |
| C .............. | 40·59 | 40·24 |
| H ........... .. | 6·77 | 6·99 |

**Fraktion II. Kristallisation 2.**

0·0641 *g* gaben 0·0169 *g* CuO.

| | Gefunden |
|---|---|
| Cu ............. | 21·06 |

Die Zahlen stimmen recht gut auf Amidovaleriansäure. Es soll untersucht werden, ob, wie es hier anscheinend der Fall war, ihre Salzsäureverbindung in Wirklichkeit zur Reindarstellung geeignet ist.

## Fraktion V und VI.

Da größere Mengen der anderen Esterfraktionen zur Verfügung standen, wurden die von Fischer nicht untersuchten Fraktionen, die einen niedrigeren Siedepunkt hatten als diejenigen, die *l*-Pyrrolidincarbonsäure enthielten, gleichfalls untersucht.

Fraktion V wurde zunächst nach der Vorschrift von E. Fischer[1] mit etwa der zwanzigfachen Menge Petroläther vermischt, wobei sich nach längerem Stehen wenig Öl abschied. Von diesem wurde abgegossen. Das Öl wurde mit Äther aufgenommen und mit Wasser durchgeschüttelt. Sowohl die ätherische als auch die wässerige Lösung wurden, erstere nach Abdunsten des Äthers, mit Barytwasser verseift, der Baryt mit Schwefelsäure genau entfernt und eingedampft. Da beide nur sehr geringe Substanzmengen enthielten, wurden sie nicht weiter untersucht.

Die Ligroinlösung wurde auf dem Wasserbad abdestilliert und das zurückbleibende Öl mit Barytwasser verseift. Beim Erkalten der Lösung schieden sich Kristalle ab, die jedoch *Ba* frei waren. Diese wurden abgesaugt und aus Wasser umkristallisiert. Das Produkt (5 *g*) wurde mit gefälltem Kupferoxyd in Kupfersalz verwandelt. Beim Eindampfen der Lösung wurden mehrere Kristallisationen erhalten. Die erste Fraktion gab bei der Analyse folgenden Wert:

---

[1] E. Fischer, Zeitschrift für physiologische Chemie, Bd. 39, p. 156.

0·0716 *g* gaben 0·0182 *g* CuO.

| | Berechnet für $C_{12}H_{24}N_2O_4Cu$ | Gefunden |
|---|---|---|
| Cu ............. | 19·65 | 20·31 |

Es dürfte nahezu reines Leucin vorliegen.

Die früher erwähnte *Ba* enthaltende Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt und eingedampft. Dabei wurden fünf Kristallisationen erzielt, die jede für sich aus Wasser umkristallisiert wurden. Die Schmelzpunkte im geschlossenen Kapillarrohr waren 280°, 280°, 266°, 273°, 265°. Aus den Mutterlaugen wurden noch weitere Krystallisationen erhalten. Die verschiedenen Anschüsse wurden nach ihrem Schmelzpunkt vereinigt. Schmelzpunkt 280° 11·8 *g*, 269° 3·1 *g*, 275° 5·4 *g* und 267° 4·7 *g*. Jeder dieser Anteile wurde in das Kupfersalz verwandelt. Beim Erkalten der filtrierten Lösungen zeigte sich geringe Kristallisation, von den Eigenschaften des Leucinkupfers. Die Filtrate wurden nun fraktioniert eingedampft, wobei eine große Zahl von Fraktionen erhalten wurde. Zwei der leichtest löslichen Kupfersalze gaben bei der Kupferbestimmung folgende Werte:

1. 0·2557 *g* gaben 0·0631 *g* CuO.

| | Gefunden |
|---|---|
| Cu ............ | 19·72 |

2. 0·2157 *g* gaben 0·0537 *g* CuO.

| | Gefunden |
|---|---|
| Cu ............ | 19·89 |

Beide Fraktionen wurden vereinigt und betrugen zusammen 5·7 *g*. Die fein gepulverten Kupfersalze wurden nun am Rückflußkühler längere Zeit mit reinem Methylalkohol extrahiert, wobei die Hauptmenge bis auf einen Rest von 0·8 *g* (lichtblau gefärbt), der einen Kupfergehalt von 20·86% hatte, mit tiefblauer Farbe in Lösung ging. Der Methylalkohol wurde

zur Hälfte abdestilliert und die ausgeschiedenen Kristalle in zwei Fraktionen aus Äthylalkohol umkristallisiert. Das methylalkoholische Filtrat gab bei weiterem Eindampfen noch eine Kristallisation, die wieder in zwei Fraktionen aus Äthylalkohol umkristallisiert wurde. Die voneinander am weitesten abstehenden zwei Fraktionen gaben folgende Werte:

1. 0·1475 *g* gaben 0·0387 *g* CuO.

2. 0·2658 *g* gaben 0·0689 *g* CuO.

| | Berechnet für $C_{10}H_{20}N_2O_4Cu$ | Berechnet für $C_{12}H_{24}N_2O_4Cu$ | Gefunden 1. | Gefunden 2. |
|---|---|---|---|---|
| Cu............ | 21·51 | 19·65 | 20·96 | 20·71 |

Die erhaltenen Zahlen liegen, wie man sieht, beiläufig in der Mitte zwischen den für amidovaleriansaures und Leucin-Kupfer gerechneten Werten. Es liegt also jedenfalls kein einheitliches Produkt vor.

Unter dem Mikroskop erschienen die Kristalle als längliche sechseckige Platten. Die festen Salze sowie die alkoholischen Lösungen sind tief dunkelblau gefärbt.

Die vier aus Äthylalkohol umkristallisierten Fraktionen wurden nun vereinigt durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die erhaltene Lösung schied beim Eindampfen schöne weiße Kristalle ab, die unter dem Mikroskop als kleine Platten oder Nadeln erschienen und sich fettig anfühlten. Der Schmelzpunkt in geschlossener Kapillare lag bei 280°.

Um die Anwesenheit von α-Pyrrolidincarbonsäure festzustellen, wurde die ganze Menge mit absolutem Alkohol ausgekocht, wobei jedoch nur eine sehr geringe Menge, die sich überdies durch den nahen Schmelzpunkt 278° in geschlossener Kapillare als identisch mit der Hauptmenge erwies, in Lösung ging. Die Substanz wurde nun nochmals aus Wasser umkristallisiert, wobei sich jedoch der Schmelzpunkt kaum änderte. Sie zeigt ziemliche Löslichkeit in Wasser, wird jedoch von diesem schwer benetzt; aus wässeriger Lösung kann sie durch Alkohol gefällt werden. Die lufttrockene Substanz verliert beim Erhitzen auf 105° anscheinend kein Kristallwasser.

Von umkristallisiertem Produkte wurden nur zirka 0·6 *g* erhalten. Eine Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0·2006 *g* gaben 0·3837 *g* $CO_2$ und 0·1767 *g* $H_2O$.

| | Berechnet für $C_5H_{11}NO_2$ | für $C_6H_{13}NO_2$ | Gefunden |
|---|---|---|---|
| C ............ | 51·28 | 54·88 | 52·22 |
| H ............ | 9·40 | 9·92 | 9·86 |

Die Zahlen liegen zwischen den für Amidovaleriansäure und Leucin errechneten Werten, also ist ziemlich wahrscheinlich ein Gemisch dieser beiden Amidosäuren anzunehmen, wie es ja auch die bei der Analyse der Kupfersalze gefundenen Zahlen erwarten ließen.

Die Bestimmung der spezifischen Drehung hatte folgendes Resultat:

0·3573 *g* gelöst in 10 $cm^3$ Salzsäure von 23·95% Gehalt drehten im 10 *cm* Rohr um + 1·078°. Das spezifische Gewicht der Lösung betrug 1·1035.

$$[\alpha]_D = +30\cdot196°.$$

Die gefundene Zahl liegt wieder in der Mitte zwischen den für Amidovaleriansäure[1] ($[\alpha]_D^{20} = +27\cdot1°$) und Isoleucin[2] ($[\alpha]_D^{20} = +36\cdot80°$) gefundenen Werten.

Die leichte Löslichkeit der Kupfersalze in Methylalkohol läßt es wahrscheinlich erscheinen, daß das vorhandene Leucin in der von Ehrlich[3] beschriebenen Form als Isoleucin vorliegt.

Versuche, die Trennung weiter durchzuführen, mußten wegen zu geringer Substanzmengen aufgegeben werden.

Fraktion VI zeigte sich in allen Stücken ganz ähnlich der Fraktion V.

Die Verarbeitung geschah auch in der gleichen Weise. An Amidosäuren wurden vom Schmelzpunkt 275° 10·8 *g* und vom Schmelzpunkt 265° 4·8 *g* erhalten.

---

[1] E. Fischer, Zeitschrift für physiologische Chemie, *33*, p. 159.

[2] Ehrlich, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, *37*, II., p. 1834.

[3] Ehrlich, ibid. p. 1809 ff.

Zwei der am leichtesten löslichen Kupfersalze ergaben folgende Zahlen:

1. 0·3016 *g* gaben 0·075 *g* CuO.

| | Gefunden |
|---|---|
| Cu ................ | 19·95% |

2. 0·2225 *g* gaben 0·0570 *g* CuO.

| | Gefunden |
|---|---|
| Cu ................ | 20·47% |

---

# Über die Konstitution der *o*-Aldehydsäuren in wässeriger Lösung

von

**Rudolf Wegscheider,**

k. M. k. Akad.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juli 1906.)

Es kann kaum bezweifelt werden, daß die CHO-Gruppe ein negativierender Substituent ist. Denn selbst der Eintritt einer $CH_3$-Gruppe verstärkt zwar nicht immer, aber in vielen Fällen den sauren Charakter einer Carbonsäure.[1] Mit der Annahme der negativierenden Natur der Aldehydgruppen steht auch ein Teil der Beobachtungen in Einklang.

Die Messungen von Ostwald[2] an der Ameisensäure und Glyoxylsäure zeigen, daß der Eintritt der COH-Gruppe in ω-Stellung die Affinitätskonstante auf das 2·21fache erhöht; das zeigt einen ausgesprochen negativierenden Charakter der Aldehydgruppe, da in der gleichen Stellung nicht nur die Methylgruppe (Faktor 0·084), sondern auch die Phenylgruppe (Faktor 0·28) stark positivierend wirkt.

Auch in der Opiansäure[3] wirkt die COH-Gruppe stark negativierend. Die Konstante der 1, 2, 3-Dimethoxybenzoesäure kann auf Grund der Faktoren zu 0·0088 geschätzt werden; es ist zu vermuten, daß in diesem Falle die berechnete Konstante trotz der Stellung 1, 2, 3 ziemlich richtig ist. Denn

---

[1] Vergl. die von mir zusammengestellte Faktorentabelle. Mon. f. Chem. *23*, 290 (1902).

[2] Z. f. physik. Chem. *3*, 174, 188 (1889).

[3] Ostwald, ebendort, p. 268.

nach Holleman und de Bruyn[1] treten bei dieser Stellung keine großen Abweichungen zwischen gefundenen und berechneten Werten auf, wenn in 2 OH steht; wahrscheinlich wird sich die $OCH_3$-Gruppe diesbezüglich nicht wesentlich anders verhalten als die OH-Gruppe. Hiernach würde der Faktor für die COH-Gruppe in *o*-Stellung 10 sein, also ungefähr so groß als der Faktor des Carboxyls. Die Übertragbarkeit dieser Zahl auf andere *o*-Aldehydcarbonsäuren ist wegen der Häufung der Substituenten in der Opiansäure allerdings zweifelhaft.

Die Affinitätskonstante der Nitroopiansäure kann wohl nicht gegen den negativierenden Charakter der COH-Gruppe ins Treffen geführt werden. Rein empirisch erscheint in ihr die COH-Gruppe als ein außerordentlich stark positivierender Substituent, der diesbezüglich alle anderen bekannten Substituenten bei weitem übertrifft. Diese Auffassung ist wohl unannehmbar; vielmehr ist die Konstante durch das Überwiegen einer carboxylfreien tautomeren Nebenform zu erklären.[2]

Dieser Gesichtspunkt gestattet auch, die Affinitätskonstanten anderer *o*-Phtalaldehydsäuren zu verstehen, die in meinem Laboratorium gemessen worden sind. Die Phtalaldehydsäure selbst hat nach den demnächst zu veröffentlichenden Messungen des Herrn Paul Lux die Konstante 0·0036, ist also erheblich schwächer als Benzoesäure. Ferner hat Dr. J. H. Süss die 5- und die 3-Nitro-2-aldehydobenzoesäure untersucht[3]. Die folgende Zusammenstellung gibt für diese beiden Säuren sowie für die Phtalaldehydsäure, Opiansäure und Nitroopiansäure unter $K$ die gefundenen Konstanten, unter $f$(COH, *o*) den Faktor für die COH-Gruppe in *o*-Stellung, berechnet durch Vergleich von $K$ mit der Konstante der durch Austausch von COH gegen H entstehenden Säure, unter $f(NO_2, m)$ für die nitrierten Säuren, die alle die Nitrogruppe in *m*-Stellung zum Carboxyl enthalten, den Faktor der Nitrogruppe, der aus dem Vergleich von $K$ mit der Affinitätskonstante der durch Aus-

[1] Rec. des trav. chim. *20*, 364 (1901).

[2] Wegscheider, Ber. der Deutsch. chem. Ges. *36*, 1541 (1903).

[3] Die Messungen werden ungefähr gleichzeitig an dieser Stelle veröffentlicht.

tausch von $NO_2$ gegen H entstehenden Säure hervorgeht, unter *ff* das Produkt der Faktoren der $NO_2$- und COH-Gruppe, welches sich aus dem Vergleich der *K* der Nitroaldehydsäuren mit den Konstanten jener Säuren ergibt, in denen sowohl die $NO_2$- als die COH-Gruppe durch H ersetzt ist.

| | *K* | *f*(COH, *o*) | *f*($NO_2$, *m*) | *ff* |
|---|---|---|---|---|
| Phtalaldehydsäure | 0·0036 | 0·6 | — | — |
| 5-Nitro-2-aldehydo-benzoesäure | 0·0100 | 0·29 | 2·8 | 1·67 |
| 3-Nitro-2-aldehydo-benzoesäure | 0·00013 | 0·0038 | 0·036 | 0·022 |
| Opiansäure | 0·0882 | 10[1] | — | — |
| Nitroopiansäure | 0·00029 | 0·0057[1] | 0·0033 | 0·033[1] |

Hinzugefügt sei noch, daß *f*($NO_2$, *m*) in der *m*-Nitrobenzoesäure 5·75 ist und daß dieser Wert durch die Konstanten der 4-Nitroterephtal-*a*-methylestersäure, 4-Nitrophtalsäure und Nitroterephtalsäure bestätigt wird.[2]

Die Zahlen bieten ein anscheinend regelloses Bild; insbesonders bemerkt man folgendes:

1. Geht man von den von der COH-Gruppe freien Säuren aus, so schwankt der Faktor der COH-Gruppe in *o*-Stellung ganz außerordentlich. Mit Ausnahme der Opiansäure schwächt die Aldehydgruppe den Säurecharakter.

2. Vergleicht man nitrierte Aldehydsäuren mit nicht nitrierten, so findet man den Faktor der $NO_2$-Gruppe in *m*-Stellung außerordentlich schwankend und immer wesentlich kleiner als in der *m*-Nitrobenzoesäure. In zwei Fällen wirkt die Nitrogruppe außerordentlich stark positivierend.

Da die Annahme einer positivierenden Wirkung der Nitrogruppe wohl nicht ernstlich diskutierbar ist, nötigen diese Zahlen wohl zu der Annahme, daß der Zustand der Aldehyd- und Carboxylgruppe in den untersuchten Phtalaldehydsäuren ein sehr verschiedener ist. Die einfachste Erklärung dafür

---

1 Die Konstante der nicht substituierten Säure ist nicht experimentell bestimmt, sondern mit Hilfe der Faktoren berechnet.

2 Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *23*, 301, 310 (1902).

bietet wohl die von mir bereits für die Nitroopiansäure gegebene, derzufolge die zu kleinen Konstanten der *o*-Aldehydsäuren darauf zurückzuführen sind, daß in wässeriger Lösung ein erheblicher Bruchteil nicht als Carbonsäure, sondern als Oxylakton

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\ \\ CHOH\end{matrix}\right\rangle O$$

vorhanden ist. Unter dieser Annahme ergeben sich aus den besprochenen Zahlen folgende Sätze:

1. Alle untersuchten *o*-Aldehydcarbonsäuren mit Ausnahme der Opiansäure sind in wässeriger Lösung zum großen Teile in Form der Oxylaktone (oder einer anderen sehr schwach sauren, tautomeren Form) vorhanden.

2. Methoxyl in *o*- und *m*-Stellung zum Carboxyl drängt die Oxylaktonform zurück (siehe Opiansäure und Phtalaldehydsäure).

3. Der Einfluß der zum Carboxyl *m*-ständigen Nitrogruppe begünstigt die Oxylaktonform, und zwar in mäßigem Grad, wenn die Nitrogruppe zur Aldehydgruppe in *p*-Stellung steht (5-Nitrosäure), sehr stark bei der Stellung $NO_2:COH = 1:2$ (3-Nitro-2-aldehydobenzoesäure, Nitroopiansäure).

Entsprechend diesem Einfluß der Nitrogruppe ist das Produkt *ff* bei den letztgenannten zwei Säuren von gleicher Größenordnung, aber immerhin für die Nitroopiansäure $1^1/_2$ mal so groß als für die andere, entsprechend dem der Oxylaktonbildung entgegenwirkenden Einfluß der Methoxylgruppen.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß sich wie bei der Nitroopiansäure[1] auch bei der 3-Nitro-2-aldehydobenzoesäure die Beständigkeit der Oxylaktonform auch darin äußert, daß der ψ-Ester durch Wasser schwer verseift wird.[2]

[1] Wegscheider, Ber. der Deutsch. chem. Ges. *36*, 1543 (1905).

[2] v. Kušy, Monatshefte für Chemie, *24*, 829 (1903).

# Über die stufenweise Dissoziation zweibasischer Säuren

(II. Mitteilung)

von

**Rud. Wegscheider,**
k. M. k. Akad.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

**(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juli 1905.)**

In einer früheren Mitteilung[1] habe ich gezeigt, wie man die Konstante der zweiten Dissoziationsstufe ($s$) zweibasischer Säuren aus Leitfähigkeitsmessungen berechnen kann, wenn die Konstante der ersten Dissoziationsstufe ($k$) bekannt ist. Bei schwerlöslichen Säuren oder Säuren mit hohen $s$-Werten kann aber der Fall vorkommen, daß die Konstante der ersten Dissoziationsstufe nicht aus den Versuchen abgeleitet werden kann, weil schon bei den größten herstellbaren Konzentrationen die zweite Dissoziationsstufe nicht zu vernachlässigen ist. Bisweilen kann man sich dann so helfen, daß man die Konstante der ersten Dissoziationsstufe auf Grund der bekannten Gesetzmäßigkeiten schätzt, worauf ich ebenfalls bereits hingewiesen habe.[2] Dieses Verfahren ist aber sehr unsicher, weil $k$ nur sehr roh geschätzt werden kann und Fehler von $k$ die Berechnung der Konstante der zweiten Dissoziationsstufe sehr stark beeinflussen.[3] Überdies zeigen bei manchen Klassen von Säuren die $k$ keine einfache Gesetzmäßigkeit oder diese Gesetzmäßigkeiten

---

1 **Monatshefte für Chemie. *23,* 599 (1902).**

2 **A. a. O., p. 613.**

3 **A. a. O., p. 637.**

sind noch nicht erkannt worden. Endlich ist zu erwähnen, daß auch in Fällen, wo die größeren Konzentrationen einen ziemlich konstanten $k$-Wert ergeben, dieser Wert immerhin um einen Betrag zu hoch sein kein, der für die Berechnung von $s$ nicht gleichgültig ist.[1]

In allen diesen Fällen ist es wünschenswert, $k$ und $s$ gleichzeitig aus denselben Versuchen berechnen zu können. Ich gebe daher im folgenden ein hiefür geeignetes Rechenverfahren, welches allerdings die Kenntnis von Näherungswerten der beiden Dissoziationskonstanten erfordert. Einen hiefür ausreichenden Näherungswert von $k$ kann man sich fast immer auf Grund der bekannten Gesetzmäßigkeiten oder nötigenfalls durch Probieren verschaffen; ein oberer Grenzwert ist ja durch das nach dem Ostwald'schen Verdünnungsgesetz aus der Leitfähigkeit bei der größten Konzentration berechnete $k$ gegeben. Einen Näherungswert von $s$ wird man manchmal ebenfalls auf Grund der bestehenden Gesetzmäßigkeiten[2] gewinnen können; jedenfalls kann man sich aber einen verschaffen, indem man mit Hilfe des Näherungswertes von $k$ das $s$ aus der Leitfähigkeit für die größte untersuchte Verdünnung ausrechnet.

Die weitere Rechnung gestaltet sich folgendermaßen.[3] Aus der Gleichung 4) folgt

$$g_1 = \frac{\mu - 2g_2(l_K + l_{2A})}{\mu_\infty}. \tag{I}$$

Führt man diesen Wert von $g_1$ in Gleichung 2) ein, so folgt:

$$g_2 = \frac{2sv(l_K + l_{2A}) + \mu}{4(l_K + l_{2A} - \mu_\infty)} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{8sv\mu(l_K + l_{2A} - \mu_\infty)}{[2sv(l_K + l_{2A}) + \mu]^2}}\right). \tag{II}$$

---

[1] A. a. O., p. 638.

[2] Monatshefte für Chemie, *23*, 648 (1902).

[3] Die Zeichen haben dieselbe Bedeutung wie in der mehrfach erwähnten Abhandlung (Monatshefte für Chemie, *23*, 599). In dieser Abhandlung finden sich auch die mit arabischen Ziffern bezeichneten Gleichungen. Die hier neu aufgestellten Gleichungen sind mit römischen Ziffern bezeichnet.

$g_2$ ist durch diese Gleichung als Funktion der bekannten Konstanten $l_K$, $l_{2A}$, $\mu_\infty$, der durch die Versuche gegebenen Größen $v$ und $\mu$, sowie der Unbekannten $s$ dargestellt.

Führt man Gleichung (I) in die Gleichung 1) ein, so folgt

$$F(k, s) = kv\mu_\infty \{\mu_\infty - \mu + g_2[2(l_K + l_{2A}) - \mu_\infty]\}$$
$$-[\mu - 2g_2(l_K + l_{2A})][\mu - 2g_2(l_K + l_{2A} - \mu_\infty)] = 0. \quad \text{(III)}$$

$F$ ist eine Funktion von $k$ und $s$, weil $g_2$ als Funktion von $s$ sowie von bekannten Größen dargestellt ist. Berechnet man nun die $g_2$ der einzelnen Versuche nach Gleichung (II) oder nach der im folgenden gegebenen Näherungsgleichung (VII) mit Benutzung des Näherungswertes von $s$ und setzt diese $g_2$, sowie den Näherungswert von $k$ in Gleichung (III) ein, so bekommt man so viele $F$ als Beobachtungen; aber diese $F$ werden nicht Null sein.

Hat man nur zwei Beobachtungen, so besteht die Aufgabe jetzt darin, die Näherungswerte von $k$ und $s$ so zu verbessern, daß die zwei $F$ Null werden. Sind $k+\delta k$, $s+\delta s$ die richtigen Werte der beiden Dissoziationskonstanten, so muß sein

$$0 = F(k+\delta k, s+\delta s) = F(k, s) + \frac{\partial F}{\partial s}\delta s + \frac{\partial F}{\partial k}\delta k, \quad \text{(IV)}$$

wenn man die Taylor'sche Entwicklung mit den ersten Potenzen von $\delta s$ und $\delta k$ abbricht. Man erhält so zwei lineare Gleichungen, aus denen man $\delta s$ und $\delta k$ berechnen kann. Genügt die so erhaltene erste Annäherung nicht, so ist die Rechnung mit den neuen Näherungswerten zu wiederholen.

Hat man mehr als zwei Beobachtungen, so sind $s$ und $k$ so zu bestimmen, daß die Summe der Fehlerquadrate ($\Sigma F^2$) ein Minimum wird. Hiefür dienen die Näherungsformeln

$$\delta k = \frac{\Sigma\left(\frac{\partial F}{\partial s}\right)^2 . \Sigma F \frac{\partial F}{\partial k} - \Sigma\left(\frac{\partial F}{\partial s}\cdot\frac{\partial F}{\partial k}\right) . \Sigma F \frac{\partial F}{\partial s}}{\left[\Sigma\left(\frac{\partial F}{\partial s}\cdot\frac{\partial F}{\partial k}\right)\right]^2 - \Sigma\left(\frac{\partial F}{\partial s}\right)^2 . \Sigma\left(\frac{\partial F}{\partial k}\right)^2}, \quad \text{(V)}$$

$$\partial s = -\frac{\Sigma F \frac{\partial F}{\partial s} + \partial k . \Sigma \left( \frac{\partial F}{\partial s} \cdot \frac{\partial F}{\partial k} \right)}{\Sigma \left( \frac{\partial F}{\partial s} \right)^2}. \qquad \text{(VI)}$$

Die für die Rechnungen nötigen Differentialquotienten sind:

$$\frac{\partial F}{\partial k} = v\mu_\infty \{\mu_\infty - \mu + g_2 [2(l_K + l_{2A}) - \mu_\infty]\}, \qquad \text{(VII)}$$

$$\frac{\partial F}{\partial s} = \frac{dg_2}{ds} \{[2(l_K + l_{2A}) - \mu_\infty][kv\mu_\infty + 2\mu] - $$

$$- 8g_2(l_K + l_{2A})(l_K + l_{2A} - \mu_\infty)\}. \qquad \text{(VIII)}$$

Den aus (II) folgenden Ausdruck für $\frac{dg_2}{ds}$ schreibe ich nicht an, weil man gewöhnlich mit einem bequemen Näherungswert von $g_2$ auskommt. Entwickelt man nämlich die Wurzel in eine Potenzreihe und bricht mit dem zweiten Glied ab, so erhält man:

$$g_2 = \frac{sv\mu}{2sv(l_K + l_{2A}) + \mu}, \qquad \text{(VII)}$$

$$\frac{dg_2}{ds} = v\left(\frac{\mu}{2sv(l_K + l_{2A}) + \mu}\right)^2. \qquad \text{(VIII)}$$

In der Regel wird es ausreichen, diese Werte von $g_2$ und $\frac{dg_2}{ds}$ (statt der durch Gleichung (II) gegebenen) in die Gleichungen (III), (VII) und (VIII) einzuführen.

Als Beispiel habe ich Messungen berechnet, die Herr mag. pharm. Paul Lux in meinem Laboratorium an der 4-Acetamino-*i*-Phtalsäure ausgeführt hat. Er fand:

| | | |
|---|---|---|
| Verdünnung in Litern........ | 2234 | 4468 |
| Molekulare Leitfähigkeit...... | 287 | 337 |
| Affinitätskonstante (100 $k$) .... | 0·11 | 0·18 |

Die Säure ist also im Gebiete der zweibasischen Dissoziation. Nun ist $\mu_\infty = 375$, $l_K = 346$, $l_{2A} = 47$. Für $k$ kann man

auf Grund von Analogien[1] 0·00069 setzen. Damit berechnen sich die $10^6 s$ der zwei Versuche zu 36 und 26. Als Näherungswert habe ich daher $10^6 s = 30$ gesetzt.[2] Unter Benutzung der Formeln (VII) und (VIII) ergeben die Gleichungen (IV) zunächst $k = 0{\cdot}00088$, $10^6 s = 13{\cdot}25$. Die zweite Annäherung gibt dann $k = 0{\cdot}0007873$, $10^6 s = 23{\cdot}44$. Diese Werte stellen die Beobachtungen bereits ziemlich gut dar. Denn aus ihnen berechnen sich die molekularen Leitfähigkeiten zu 286 und 340 (gefunden 287 und 337). Da bei der hohen Verdünnung 4468 die gefundene Leitfähigkeit wahrscheinlich etwas zu klein ist, kann man diese Werte beibehalten. Zur genauen Darstellung der Versuchszahlen wäre *s* noch etwas zu verkleinern, *k* etwas zu vergrößern.

[1] Vergl. meine ungefähr gleichzeitig erscheinende Mitteilung: »Über die Affinitätskonstanten von Aminosäuren«.

[2] Man hätte die Näherungswerte von vornherein etwas besser wählen können. Denn *s* bekommt man am besten aus Versuchen bei großer Verdünnung und daß *k* etwas zu klein (wenn auch vom wahren Wert nicht wesentlich verschieden) ist, konnte aus dem Fallen der *s* mit steigender Verdünnung geschlossen werden (vergl. Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *23*, 638).



Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Klasse erscheinen vom Jahre 1888 (Band XCVII) an in folgenden vier gesonderten Abteilungen, welche auch einzeln bezogen werden können:

Abteilung I. Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Kristallographie, Botanik, Physiologie der Pflanzen, Zoologie, Paläontologie, Geologie, Physischen Geographie und Reisen.

Abteilung II a. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Astronomie, Physik, Meteorologie und Mechanik.

Abteilung II b. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

Abteilung III. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Tiere, sowie aus jenem der theoretischen Medizin.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichnisse ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung Karl Gerold's Sohn (Wien, I., Barbaragasse 2) zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden auch in besonderen Heften unter dem Titel: »Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften« herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 10 K oder 10 Mark.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Originalauszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird, wie bisher, acht Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 3 K oder 3 Mark.

\132

# SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

# AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE.

CXIV. BAND. VII. HEFT.

JAHRGANG 1905. — JULI.

ABTEILUNG II b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

(MIT 8 TEXTFIGUREN.)



WIEN, 1905.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN KOMMISSION BEI ALFRED HÖLDER,

K. U. K. HOF- UND UNIVERSITÄTSBUCHHÄNDLER,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

# INHALT

**des 7. Heftes, Juli 1905, des CXIV. Bandes, Abteilung IIb der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Klasse.**


Seite

**Ratz F.**, Über Nicotin und dessen optisches Drehungsvermögen. (I. Mitteilung) . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 777
**Schwarz J.**, Darstellung von 4-Dinitroindigo . . . . . . . . . . . . 789
**Wegscheider R.**, Über die Affinitätskonstanten der Aminosäuren . . . 801
**Zimmermann S.**, Zur Kenntnis der Metallnitrosoverbindungen und des Stickoxyds. (Mit 8 Textfiguren) . . . . . . . . . . . . . . . 813
**Meyer H.**, Über die Einwirkung von Diazomethan auf Aldehydsäuren und Aldehyde . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 831
— Über reziproke sterische Beeinflussungen . . . . . . . . . . . . 839
— Über die Einwirkung von Diazomethan auf Pyridone und Oxypyridincarbonsäuren . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 847
**Süss J. H.**, Leitfähigkeitsmessungen an organischen Säuren . . . . . 867
**Skraup Zd. H.**, Über den Gehalt des Kaseïns an Glykokoll und Alanin . 879
— und **Heckel F.**, Über Gelatine. (II. Mitteilung) . . . . . . . . . 887
**Herzig J.** und **Wenzel F.**, Über Tetramethylphloroglucinaldehyd . . . 895
**Haerdtl H.**, Über die Einwirkung von Cyanessigsäure auf Crotonaldehyd . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 927
**Skraup Zd. H.** und **Zwerger R.**, Zur Kenntnis der Kyrine . . . . . . 939
— **Geinsperger E.**, **Knaffl E.**, v., **Menter F.** und **Sirk H.**, Über Stärke, Glykogen und Cellulose . . . . . . . . . . . . . . . 951
**Goldberger F.** und **Tandler R.**, Über die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf das aus Äthylpropylketon dargestellte Pinakon 1009
**Ratz F.**, Über Nitroacetamid . . . . . . . . . . . . . . . . . . 1023


Preis des ganzen Heftes: 5 K 40 h = 5 Mk. 40 Pfg.

# SITZUNGSBERICHTE

DER

# KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

---

## MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE.

---

CXIV. BAND. VII. HEFT.

---

ABTEILUNG II b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

---

# Über Nicotin und dessen optisches Drehungsvermögen

(I. Mitteilung)

von

Dr. **Florian Ratz.**

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

**Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juli 1905.**

Vor einer Reihe von Jahren habe ich eine größere Untersuchung begonnen, durch welche Beiträge zur Theorie dei Lösungen unter anderem auf polarimetrischem und refraktometrischem Wege geliefert werden sollten. Die Untersuchung, welche aus besonderen Gründen am Nicotin begonnen wurde, mußte nach Ausführung größerer Vorarbeiten abgebrochen werden.

Ich teile von diesen Versuchen im folgenden die auf die Reinigung des Nicotins abzielenden mit und möchte — da ich nunmehr in der Lage bin, die Untersuchung zu beenden — an die Fachgenossen in einem die Bitte richten, mir die Bearbeitung des Nicotins in der gedachten Richtung für die nächste Zeit zu überlassen.

## Reinigung des Nicotins.

Fast alle Forscher, die sich mit dem polarimetrischen Verhalten des Nicotins beschäftigen, stützen sich bezüglich seiner Reindarstellung auf die Untersuchungen Landolt's.[1] Dieser Autor hatte das zu seinen Messungen verwendete Nicotin durch Destillation der getrockneten Rohsubstanz im

---

[1] Lieb. An. 189, 317.

Wasserstoffstrome bei gewöhnlichem Drucke gereinigt und seine Reinheit durch Elementaranalyse und Titration einer ausgewogenen Menge kontrolliert.

Über die Größe der spezifischen Rotation des Nicotins lagen zu Beginn meiner Untersuchung nur die recht gut übereinstimmenden Werte Landolt's $[\alpha]_D^{20} = -161 \cdot 55$ und Nasini-Pezzolato's[1] $[\alpha]_D^{18} = -161 \cdot 09$ vor. Trotz dieser Übereinstimmung habe ich vor Ausführung meiner Messungen die Reinheitsfrage des Ausgangsmaterials sorgfältig geprüft.

Von späteren Autoren behandelten nur Glücksmann und Přibram[2] die Reindarstellung des Nicotins etwas eingehender, während sowohl Gennari[3] als Hein[4] die alte Landolt'sche Methode beibehielten, obwohl gerade diese Autoren durch die etwas höheren Drehungswerte ihrer Präparate beziehungsweise durch die polarimetrischen Abweichungen verschiedener Fraktionen auf diesen Punkt hätten aufmerksam werden können. Glücksmann und Přibram haben die Reinigung ihrer Präparate in der Weise versucht, daß sie zitronensaures Nicotin in wässeriger Lösung für sich, sodann nach Behandlung mit der äquivalenten Menge Kaliumcarbonat, endlich in Gegenwart überschüssiger Kalilauge wiederholt mit Äther ausschüttelten. Dieser nimmt aus der wässerigen und pottaschehaltigen Lösung neben etwas Nicotin vorwiegend dessen Verunreinigungen auf, so daß die kalischen Ausschüttelungen schon sehr reines Nicotin enthalten. Nach Abdunsten des Äthers wurde der Rückstand in viel Ligroin aufgenommen, mit Kaliumcarbonat getrocknet, das Ligroin abgedunstet und der nunmehr erhaltene Rückstand nach nochmaligem gründlichen Trocknen mittels Kalk im Wasserstoffstrome bei gewöhnlichem Drucke destilliert. Auf diese Weise gelangten Glücksmann und Přibram zu einem Präparate $[\alpha]_D^{20} = 164 \cdot 91$. Diese Autoren heben auch zum ersten Male die großen experimentellen Schwierigkeiten, welche das Arbeiten mit Nicotin bietet,

---

[1] Zeitschr. für physik. Chemie, *12*, 501.

[2] Monatshefte für Chemie, *18*, 312.

[3] Zeitschr. für physik. Chemie, *19*, 130.

[4] Dissert. Berlin 1896 (Ebering).

gebührend hervor. In Würdigung derselben räumen sie trotz höchst sorgfältiger Versuche ein, daß ihr Nicotin »wenn auch ganz unbedeutend, noch immer nicht ganz rein sei«.

---

Ich bin bei der Reindarstellung von zwei Präparaten verschiedener Provenienz ausgegangen und untersuchte den Einfluß zweier verschiedener Reinigungsmethoden. Von den beiden Präparaten entstammte das eine — ein sehr altes Präparat — der Präparatensammlung des hiesigen chemischen Institutes (*L*), das zweite wurde erst zum Zwecke der Untersuchung als »purissimum« von Merk (Darmstadt) bezogen (*M*).

Zunächst wurde eine Reinigung durch fraktionierte Destillation versucht. Bis auf Glücksmann und Přibram beschränkten sich alle Autoren auf einmalige Destillation im Wasserstoffstrom und führen diese trotz des hohen Siedepunktes des Nicotins (246°) bei gewöhnlichem Drucke durch. Glücksmann und Přibram, die auch versuchten, im Vakuum zu destillieren, haben davon Abstand genommen, weil hiebei angeblich die Korkverbindungen angegriffen würden und unreine, gefärbte Destillate resultieren. Ich habe mit Nicotin eine große Anzahl solcher Vakuumdestillationen durchgeführt, ohne derartige Übelstände zu bemerken. Durch entsprechend dimensionierte Fraktionierkolben und durch eventuelle Kühlung des obersten Teiles des Kolbenhalses kann man die Einwirkung der heißen Nicotindämpfe auf den Kork gänzlich vermeiden. Ich habe außerdem das Abzugsrohr knieförmig aufgebogen, so daß, falls wirklich etwas von der Korkmasse gelöst wird, dieselbe im Rückstand verbleibt.

Als zweite Reinigungsmethode kam die fraktionierte Kristallisation geeigneter kristallisierender Nicotinverbindungen in Anwendung, aus denen nach ihrer durchgeführten Reinigung das Nicotin wieder abgeschieden wurde.

Als Reinheitskriterien sind analytische Daten bei höher molekularen organischen Verbindungen, insbesondere wenn Verunreinigungen mit ähnlich zusammengesetzten Stoffen vorliegen können, unzureichend und versagen bei Anwesenheit isomerer (stereoisomerer) Beimengungen natürlich gänzlich.

Man ist daher auf die Ermittlung physikalischer Konstanten angewiesen, die um so schärfer den Reinheitsgrad anzeigen werden, je größer die Abweichungen der gemengten Bestandteile voneinander sind und je genauere Werte die betreffende Meßmethode liefert.

Im gegebenen Fall ist es wohl das Naheliegendste, das Drehungsvermögen selbst als Reinheitskriterium zu benützen, da dessen numerischer Wert sehr hoch ist und die Beimengung einer Substanz mit ähnlichem Drehungsvermögen wohl unwahrscheinlich ist. Aber auch in diesem seltenen Falle würde bei der hohen Empfindlichkeit und Genauigkeit der polarimetrischen Messungen die Wahrnehmung nicht zu geringer Beimengungen noch möglich sein.

Die Änderungen in der Dichte sind, wie aus den unten angeführten Messungen ersichtlich, so gering, daß die Genauigkeit von Zehntel-Promilles, über welche man mit den gewöhnlichen Methoden und Mengen von 5 bis 10 *g* schwer hinauskommt, noch unzureichend ist. Selbstverständlich ist der Siedepunkt noch viel weniger als Kontrollmittel verwendbar.

Es wurde deshalb jede der erhaltenen Fraktionen polarimetrisch geprüft. Hiebei kam ein Lippich'scher Halbschattenapparat mit zweiteiligem Gesichtsfelde zur Verwendung, der noch 0·005° abzulesen gestattete. Als Lichtquelle diente Bromnatriumlicht durch Kaliumbichromat und Uranosulfat, nach Lippich gereinigt. Alle Fraktionen wurden in demselben Rohre (Länge 99·773 *mm*) polarisiert, dessen Temperatur durch eine eng umwickelte Wasserzirkulationsspirale möglichst auf 20° gehalten wurde. Zu Vergleichszwecken war die hiebei erreichte Genauigkeit vollständig ausreichend, als absolute Werte mögen die Bestimmungen immerhin mit einem Fehler von einigen Zehntelgraden behaftet sein.

Ich gebe daher die Drehungskoeffizienten mit einem gewissen Vorbehalt an und verweise betreffs der genauen Werte auf meine nächste Publikation.

## Fraktionierte Destillation von *L.*

Das Nicotin wurde allmählich auf 100° erhitzt, längere Zeit bei dieser Temperatur belassen und fortwährend bei zirka

20 *mm* Druck ein Strom sorgfältig gereinigten und getrockneten Wasserstoffes durchgeleitet. Nachdem bei dieser Temperatur nichts mehr überging, wurde allmählich bis zum Siedepunkt des Nicotins erhitzt und bei möglichst niederer Badetemperatur langsam fraktioniert. Je nach der Güte des Vakuums war hiebei die Temperatur des Dampfes 115 bis 125°. In jenen Fällen, bei welchen der Druck während der ganzen Destillation konstant erhalten werden konnte, war eine Änderung der Dampftemperatur verschiedener Fraktionen nicht wahrzunehmen. 175 *g* *L* wurden in dieser Weise viermal ausfraktioniert. In den folgenden Fraktionier-Schemata entsprechen die den Buchstaben angefügten Indices der Reihenfolge der bei den einzelnen Destillationen erhaltenen Fraktionen.

| Zur Destillation verwendet | Anzahl der Fraktionen | Bezeichnung der Fraktionen |
|---|---|---|
| $L$ | 5 | $A_{1 \cdots 5}$ |
| $A_{2+3+4}$ | 4 | $B_{1 \cdots 4}$ |
| $B_2$ | 5 | $C_{1 \cdots 5}$ |
| $C_3$ | 3 | $D_{1 \cdots 3}$ |

Sämtliche Vorläufe nochmals in fünf Fraktionen destilliert, ergaben als mittleres Hauptdestillat die Fraktion *V*, die Nachläufe zweimal ausfraktioniert, die Fraktion *N*.

Zur Berechnung der unten angeführten spezifischen Drehungen dieser Fraktionen wurde die Dichte 1·01101 zu Grunde gelegt, welche Zahl jedenfalls bis auf Zehntel-Promille für sämtliche Fraktionen gültig ist. Von den später zu erwähnenden reinen Fraktionen wurden die Dichten besonders ermittelt.

| Fraktion | $[\alpha]_D^{20}$ |
|---|---|
| $L$ ........ | 158·16 |
| $A_1$ ....... | 158·55 |
| $A_2$ ....... | 160·36 |
| $A_3$ ....... | 160·86 |

| Fraktion | $[\alpha]_D^{20}$ |
|---|---|
| $A_4$ ....... | 160·51 |
| $A_5$ ....... | 156·77 |
| $B_2$ ....... | 161·51 |
| $B_3$ ....... | 160·83 |
| $C_3$ ....... | 163·19 |
| $D_2$ ....... | 163·18 |
| $V$........ | 162·41 |
| $N$........ | 162·57 |

Hieraus ist ersichtlich, daß man durch fraktionierte Vakuumdestillation zu anscheinend einheitlichen Produkten gelangt, deren Rotation sich bei weiterer Fraktionierung nicht mehr ändert ($C_3$ 163·19, $D_2$ 163·18).

## Fraktionierte Kristallisation.

Es wurde nunmehr untersucht, ob eine wesentlich andere Reinigungsmethode die Zusammensetzung dieser anscheinend einheitlichen Produkte beeinflußt, wobei es sich zeigte, daß dies in ganz erheblichem Maße der Fall ist. Von den verschiedenen in Betracht gezogenen kristallisierenden Verbindungen des Nicotins erwies sich eine Chlorzinkdoppelverbindung am geeignetsten. Zu ihrer Darstellung wurde Nicotin in konzentriert alkoholischer Lösung mit etwas mehr als der berechneten Menge konzentrierter (zirka 36%) wässeriger Salzsäure übersättigt und darauf mit etwas mehr als der berechneten Menge alkoholischer Chlorzinklösung versetzt. Folgende Mengenverhältnisse ergaben gute Ausbeuten: 100 *g* Nicotin, 170 bis 180 $cm^3$ 95prozentiger Alkohol, 135 bis 140 *g* konzentrierter HCl, 170 bis 180 $cm^3$ alkoholische Chlorzinklösung (50 *g* auf 100 $cm^3$ aufgefüllt). Nach längerem Stehen kristallisiert das Doppelsalz in einer Ausbeute von 94 bis 95% der theoretischen Menge aus; der Rest kann nahezu quantitativ durch etwas Äther ausgefällt werden. Man erhält auf diese Weise das Doppelsalz mit 1 Mol. Kristallwasser in folgender Zusammensetzung:

0·2400 *g* gaben 0·3524 *g* AgCl.
0·9879 *g* verloren im Vakuum über Schwefelsäure, bis zur Gewichtskonstanz belassen, 0·0411 *g*.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für Nicotin $2HCl.ZnCl_2+H_2O$ |
|---|---|---|
| Cl........ | 36·31 | 36·46 |
| $H_2O$...... | 4·16 | 4·63 |

Dieses Doppelsalz ist bei gewöhnlicher Temperatur in zirka 2 Teilen Wasser, 4 bis $4^1/_2$ Teilen 60prozentigem Alkohol löslich, von den kochenden Lösungsmitteln genügen 0·1, beziehungsweise 0·35 Teile.

In dieser Weise wurden die drei reinsten der obigen Destillate ($D_2$, *V* und *N*) ins Doppelsalz verwandelt und dieses dreimal aus je 1·1 Teilen kochendem, 60prozentigem Alkohol umkristallisiert, bei welchen Mengenverhältnissen je 80 bis 85% des Salzes auskristallisieren. 91 *g* Nicotin lieferten so schließlich 123 *g* reinstes Doppelsalz.

Behufs Abscheidung der Base wird die wässerige Lösung des Doppelsalzes mit Kali zerlegt. Bei der Kostbarkeit des Materiales ist es ökonomisch, mit einem so großen Überschuß von Kali zu arbeiten, daß nicht bloß sämtliches Zinkhydroxyd wieder als Zinkat in Lösung geht, sondern noch eine weitere Menge freien Kalis in der Lösung vorhanden bleibt, um das Nicotin vollständiger auszusalzen. Wenn man hiebei in möglichst konzentrierten Lösungen arbeitet, so gelingt es, über 90% der Base direkt abzuscheiden und vermeidet so die Verwendung von Ausschüttelungsmitteln, deren Abdampfung etc. — Operationen, die nur zu leicht die Reinheit des Präparates wieder beeinträchtigen. Der in Lösung verbleibende Anteil (zirka 10%) wird mittels Äther ausgeschüttelt und zweckmäßig sofort wieder als Doppelsalz ausgefällt. Zur Zerlegung erwiesen sich folgende Mengenverhältnisse als recht geeignet:

100 *g* Doppelsalz werden in 190 *g* Wasser gelöst und unter Kühlung 160 *g* Kaliumhydroxyd, in der gleichen Menge Wasser gelöst, zugegeben.

Das (mittels Scheidetrichters) abgehobene Nicotin wird mittels Ätzkali vollständig getrocknet, filtriert und im Vakuum fraktioniert.

Die oben erwähnten 123 *g* reinsten Doppelsalzes lieferten auf diese Weise direkt abgeschieden 47·6 *g* getrocknete und filtrierte Base. Sie wurde in fünf Fraktionen destilliert, die untereinander ein nahezu völlig gleiches, aber nun über 6° (das sind fast 4%) höheres Drehungsvermögen zeigten als die reinsten Destillate, von welchen ausgegangen wurde.

| Frakt. Nr. | $[\alpha]_D^{20}$ |
|---|---|
| $L'_1$ ...... | 169·12 |
| $L'_2$ ...... | 169·44 |
| $L'_3$ ...... | 169·01 |
| $L'_4$ ...... | 169·04 |
| $L'_5$ ...... | 169·02 |

Ausgangsdestillat:

| | |
|---|---|
| $D_2$ .... | 163·18 |

Daß diese durch den zweiten Reinigungsprozeß bewirkte bedeutende Erhöhung der Rotation nur durch die Abscheidung von Beimengungen und nicht etwa durch irgend welche chemische Veränderungen des Nicotins hervorgerufen wurden, wie sie vielleicht bei der Verwandlung ins Doppelsalz und dessen Zerlegung durch Kali denkbar wären, wurde auf folgende Weise nachgewiesen.

Es wurde einerseits Nicotin anderer Provenienz (*M*) in der nämlichen Weise verarbeitet wie *L*, andrerseits wurde das nach beiden Methoden gereinigte Nicotin, welches schon das hohe Drehungsvermögen besaß, neuerdings beiden Reinigungsprozessen unterworfen.

Marke *M* (150 *g*) ergab bei einmaliger Fraktionierung im Vakuum fünf Fraktionen (*MA* bezeichnet), von welchen die drei mittleren Hauptfraktionen untereinander nahezu dasselbe, jedoch ein um 3·3° höheres Drehungsvermögen besaßen als das reinste aus *L* gewonnene Destillat.

| Fraktion | $[\alpha]_D^{20}$ |
|---|---|
| $M$ .......... | 161·49 |
| $MA_2$ ........ | 166·59 |
| $MA_3$ ........ | 166·77 |
| $MA_4$ ........ | 166·31 |

Diese drei Fraktionen, genau wie vorbeschrieben in das Doppelsalz verwandelt und dreimal umkristallisiert, ergaben nach Abscheidung der Base und deren Fraktionierung drei Fraktionen $M'$ von folgender spezifischer Drehung:

| Fraktion | $[\alpha]_D^{20}$ |
|---|---|
| $M'_2$ ....... | 169·58 |
| $M'_3$ ....... | 169·60 |
| $M'_4$ ....... | 169·54 |

Die reinsten Fraktionen $L'$ und $M'$, neuerdings ins Doppelsalz verwandelt, dreimal umkristallisiert, die Base in Freiheit gesetzt und im Vakuum destilliert, ergaben:

| Fraktion | $[\alpha]_D^{20}$ |
|---|---|
| $(L+M)_2$ ..... | 169·10 |
| $(L+M)_3$ ..... | 169·29 |

Es wurden sonach aus Präparaten ganz verschiedener Provenienz sowohl bei einfacher als auch wiederholter Überführung ins Doppelsalz und Abscheidung der Base, Produkte desselben Drehungsvermögens und derselben Dichte erhalten (bezüglich der Abweichungen von einigen Zehntelprozenten vergl. p. 780), so daß mit größter Wahrscheinlichkeit die Annahme gilt, daß in diesem Produkte völlig reines Nicotin vorliege, dessen Isolierung bisher noch nicht gelungen war.

Die beschriebene Reinigungsmethode liefert relativ gute Ausbeuten, da aus den Mutterlaugen der unreinen Fraktionen mit Hilfe des Doppelsalzes der größte Teil des Nicotins, und zwar

in fast ganz reiner Form zurückgewonnen werden kann. Was das zum Umkristallisieren geeignetste Lösungsmittel und die nötige Anzahl von Kristallisationen anbelangt, so wurde festgestellt, daß das Doppelsalz aus Wasser in etwas reinerer Form auskristallisiert als aus 60prozentigem Alkohol und daß einmaliges Umkristallisieren schon zu sehr reinen Produkten führt. 100 *g* Doppelsalz, das den unreineren Mutterlaugen entstammte, wurde in 23 Teilen siedenden Wassers gelöst, gestört kristallisieren gelassen, der Kristallkuchen zerrieben, scharf abgesaugt, nacheinander mit 60prozentigem konzentrierten Alkohol und Äther gewaschen und dieses Salz zerlegt und fraktioniert. Die Fraktionen zeigten ein nur um einige Zehntelprozent geringeres Drehungsvermögen als ganz reines Nicotin.

| | |
|---|---|
| I....... | 168·67 |
| II....... | 169·02 |
| III....... | 168·79 |

---

Vergleicht man Drehungsvermögen und Dichte der verschiedenen bisher zu polarimetrischen Zwecken verwendeten Nicotinsorten, so ist ersichtlich, daß die Dichte mit zunehmender Reinheit abnimmt, sich aber über einen gewissen Reinheitsgrad hinaus (etwa 165°) nur sehr wenig ändert.[1]

| | $[\alpha]_D^{20}$ | $d_4^{20}$ |
|---|---|---|
| Landolt.................... | 161·55 | 1·01101 |
| Nasini u. Pezzolato........ | 161·29 | — |
| Gennari.................... | 162·84 | 1·01071 |
| Hein....................... | 164·18 | 1·01049 |
| Glücksmann und Přibram.. | 164·91 | 1·0095 |
| Ratz *M* dest................ | 166·77 | 1·00947 |
| » *L* (aus Doppelsalz)..... | 169·22 | 1·00924 |
| » *M* » » ..... | 169·54 | 1·00925 |

[1] Der folgenden Tabelle wäre noch ein in letzter Zeit von Pictet angegebener Wert anzufügen. Dieser Autor (Berl. Ber. *37*, 1225) fand für ein von sekundären Basen mittels salpetriger Säure befreites Nicotin die Werte $[\alpha]_D^{20} = 166 \cdot 39$; $d_4^{20} = 1 \cdot 0097$.

Den Siedepunkt des reinsten Nicotins ermittelte ich bei 719·8 *mm* Druck zu 246·2°. Das Thermometer, dessen Quecksilberfaden vollständig im Dampfe war, zeigte für reines Naphthalin bei 727·0 *mm* einen Siedepunkt von 215·8°.

## Natur des beigemengten Körpers.

Das Drehungsvermögen des reinen Nicotins ist um zirka 8° größer als das von Landolt gereinigte und untersuchte Präparat. Rührt diese Differenz von der Beimengung eines inaktiven oder schwach drehenden Körpers her, so müßte dieser in einer Menge von fast 5% enthalten sein. Ein so großer Gehalt würde aber wohl schon auf analytischem Wege nachweisbar sein, es wäre denn, daß Zusammensetzung und Äquivalent dieser Beimengung nicht oder nur äußerst wenig von der des Nicotins abwiche.

Nun haben zwar Pictet und Rotschy[1] in der Tabakslauge in der Tat eine dem Nicotin isomere, zweisäurige Base, das Nicotimin, aufgefunden, welche in ihrem Siedepunkte nur wenig (4°) vom Nicotin verschieden und wie dieses mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Es ist deshalb sehr wohl möglich, daß bei der gewöhnlichen Darstellungs- und Reinigungsart dieses Isomere zum größten Teile in das rektifizierte Nicotin übergeht, in dem es selbstredend durch die von Landolt angewandten analytischen Methoden nicht nachweisbar wäre. Da aber der Gehalt an Nicotimin von obigen Autoren — selbst im Rohnicotin — auf bloß ein halbes Prozent geschätzt wird, so kann das zu geringe Drehungsvermögen der bisher polarimetrisch untersuchten Nicotinsorten nur zum geringen Teile auf einem Gehalte an Nicotimin beruhen.

Bei dieser Sachlage drängt sich die Frage auf, ob die bisher zu nieder und bei verschiedenen Präparaten verschieden gefundene spezifische Rotation nicht vielleicht auf einem variablen Gehalte an anderen noch unbekannten isomeren Basen oder racemisierten Nicotins beruhe. Die Bildung des letzteren bei der gebräuchlichen Abscheidung des Nicotins

[1] Berl. Ber. *34*, 696.

wäre nicht so unwahrscheinlich, da dessen Racemisierung, wie von Pictet und Rotschy[1] gezeigt wurde, z. B. schon durch Erhitzen wässeriger Lösungen des Sulfates oder Chlorhydrates erfolgt.

Ich habe zur gelegentlichen Aufklärung dieser nicht unwichtigen Frage die bei den Reinigungen erhaltenen Mutterlaugen reserviert.

---

[1] Berl. Ber. *33*, 2353.

# Darstellung von 4-Dinitroindigo

von

**Julius Schwarz.**

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Juli 1906.)

Adolf v. Baeyer hat bereits im Jahre 1879 einen Dinitroindigo hergestellt,[1] den er damals noch »Nitroindigo« nannte, da die Molekulargröße des Indigos erst später von ihm festgestellt wurde.

Zur Darstellung dieses Dinitroindigos schlug Baeyer folgenden Weg ein: Er nitrierte zunächst das Isatin, welches in konzentrierter Schwefelsäure gelöst wurde, mit Salpeter, verwandelte das so erhaltene Nitroisatin mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid in das Chlorid und führte dieses in den entsprechenden Dinitroindigo über, indem er es mittels einer Auflösung von Jodwasserstoffsäure in Eisessig reduzierte. Es war dieser Vorgang ein Abbau und dann ein Aufbau, da Baeyer das Isatin als Spaltungsprodukt des Indigos, nämlich durch Oxydation desselben mittels Salpetersäure, erhielt.

Ich versuchte nun, einen Dinitroindigo direkt, ausgehend von einer Nitroaminobenzoesäure, aufzubauen.

### Darstellung der *m*-Nitrophenylglyzin-*o*-Carbonsäure.

Zu diesem Zweck acetylierte ich nach Nölting und Collin[2] *p*-Nitro-*o*-Toluidin mit Essigsäureanhydrid, oxydierte das erhaltene Acet-*p*-Nitro-*o*-Toluid nach der Arbeit von

---

[1] Berl. Ber., *12*, 1316.

[2] Berl. Ber., *17*, 269.

Wheeler und Barnes[1] mit Kaliumpermanganat zu Acet-4-Nitro-2-Aminobenzoesäure und führte diese durch Absprengung der Acetylgruppe[2] in 4-Nitro-2-Aminobenzoesäure über. Die durch Umkristallisation gereinigte 4-Nitro-2-Aminobenzoesäure wurde nun, analog der Vorschrift von Mauthner und Suida[3] für die Herstellung der Phenylglyzin-*o*-Carbonsäure, mit Monochloressigsäure zu kondensieren versucht.

1. Versuch. 5 *g* 4-Nitro-2-Aminobenzoesäure, 2·8 *g* Monochloressigsäure und 5 *g* Soda wurden in 120 $cm^3$ Wasser gelöst und 2 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Es wurde hier sofort ein Überschuß an Monochloressigsäure und Soda genommen, damit nicht ein Teil der 4-Nitro-2-Aminobenzoesäure unangegriffen bleiben sollte, wie dies auch bei der Herstellung der Phenylglyzin-*o*-Carbonsäure notwendig ist. Nach dem Abkühlen wurde die alkalische Flüssigkeit vorsichtig mit konzentrierter Salzsäure versetzt und der erhaltene gelbe Niederschlag abgesaugt. Dieser wurde hierauf durch Umkristallisieren aus heißem Wasser gereinigt. Ich erhielt gelbe bis orange gefärbte Nadeln vom Schmelzpunkte 230°, die bei 105° getrocknet wurden und bei der Analyse folgende Resultate lieferten:

0·2052 *g* Substanz gaben 0·3444 *g* Kohlensäure und 0·0642 *g* Wasser.

0·2290 *g* Substanz gaben 25·4 $cm^3$ Stickstoff bei einer Temperatur von 11° C. und 752 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_9H_8O_6N_2$ | Berechnet für $C_7H_6O_4N_2$ | Gefunden |
|---|---|---|---|
| C..... | 45·00 | 46·15 | 45·77 |
| H .... | 3·33 | 3·30 | 3·47 |
| N..... | 11·67 | 15·38 | 13·09 |

[1] American chemical Journal, *20*, 219.

[2] American chemical Journal, *20*, 221.

[3] Monatshefte für Chemie, *9* (1888), 728.

Das erhaltene Produkt enthielt also zirka 40% *m*-Nitrophenylglyzin-*o*-Carbonsäure und 60% unveränderte 4-Nitro-2-Aminobenzoesäure. Ich versuchte nun eine Trennung der beiden Körper durch fraktionierte Kristallisation aus heißem Wasser vorzunehmen, doch gelang mir dies nicht, da beide ziemlich gleiche Löslichkeit zeigten.

2. Versuch. Ich war nun bestrebt, ein reineres Produkt dadurch zu erhalten, daß ich den Überschuß an Monochloressigsäure erhöhte, was natürlich auch eine Vergrößerung der Sodamenge zur Folge hatte, und daß ich die Einwirkungsdauer der beiden Komponenten durch längeres Kochen erhöhte.

Es wurden nun 5 *g* 4-Nitro-2-Aminobenzoesäure, 5·1 *g* Monochloressigsäure und 10 *g* Soda in 150 $cm^3$ Wasser gelöst und 8 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Genau auf dieselbe Art wie beim ersten Versuche wurde die *m*-Nitrophenylglyzin-*o*-Carbonsäure gewonnen und wieder aus Wasser umkristallisiert. Die erhaltenen Nadeln vom Schmelzpunkte 235° waren dunkelgelb; sie wurden bei 105° getrocknet und lieferten bei der Analyse folgende Resultate:

0·1518 *g* Substanz gaben 0·2520 *g* Kohlensäure und 0·0473 *g* Wasser.

0·1986 *g* Substanz gaben 21·2 $cm^3$ Stickstoff bei 10° C. und 748 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_9H_8O_6N_2$ | Berechnet für $C_7H_6O_4N_2$ | Gefunden |
|---|---|---|---|
| C..... | 45·00 | 46·15 | 45·27 |
| H.... | 3·33 | 3·30 | 3·46 |
| N..... | 11·67 | 15·38 | 12·58 |

Es waren also nur mehr zirka 20% der 4-Nitro-2-Aminobenzoesäure unangegriffen.

3. Versuch. Ich vergrößerte daher wieder den Überschuß an Monochloressigsäure und Soda, so daß ich folgende Mengenverhältnisse anwandte: 5 *g* 4-Nitro-2-Aminobenzoesäure, 10·5 *g* Monochloressigsäure und 13·5 *g* Soda. Diese

wurden in 150 $cm^3$ Wasser gelöst und 8 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, hierauf erkalten gelassen und die *m*-Nitrophenylglyzin-*o*-Carbonsäure aus der alkalischen Flüssigkeit mit konzentrierter Salzsäure gefällt. Der hellgelbe voluminöse Niederschlag wurde abfiltriert und durch Umkristallisation aus heißem Wasser gereinigt. Man erhält auf diese Weise hellgelbe, sehr feine und lange Nadeln, die einen schwach säuerlichen Geschmack besitzen und bei 240 bis 242° unter Zersetzung schmelzen, wobei jedoch schon von 225° an eine immer mehr fortschreitende Schwärzung der Substanz im Schmelzpunktsröhrchen wahrzunehmen ist. Die bei 105° getrocknete Säure ergab bei der Analyse folgende Resultate:

0·1369 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·2265 *g* Kohlensäure und 0·0423 *g* Wasser.

0·1979 *g* Substanz ergaben 20·2 $cm^3$ Stickstoff bei einer Temperatur von 11° C. und 740 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_9H_8O_6N_2$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C ......... | 45·00 | 44·90 |
| H ......... | 3·33 | 3·42 |
| N ......... | 11·67 | 11·95 |

Es war also dieses Produkt nun reine *m*-Nitrophenylglyzin-*o*-Carbonsäure. Während die Phenylglyzin-*o*-Carbonsäure beim Kochen mit verdünnten Säuren unter Kohlensäureabspaltung sich in Phenylamidoessigsäure verwandelt und daher aus Methylalkohol umkristallisiert werden muß,[1] bleibt die 4-Nitrophenylglyzin-*o*-Carbonsäure bei Vornahme dieser Operation unverändert und kann daher aus Wasser umkristallisiert werden. Die Ausbeute beträgt bei dieser Methode zirka 75% der theoretischen.

Die *m*-Nitrophenylglyzin-*o*-Carbonsäure ist in Alkohol sehr leicht, ziemlich leicht in Aceton, Petroläther und heißem

---

[1] Beilstein, Supplement, II, p. 784.

Wasser, schwerer in Äther, Benzol, Chloroform und kaltem Wasser löslich. Mit Eisenchloridlösung gibt die wässerige Lösung einen rotbraunen, flockigen Niederschlag. Kupferacetat, Silbernitrat, Bleiacetat sowie Quecksilberchlorid erzeugen keine Fällungen. Fehling'sche Lösung wird nicht reduziert. Im Glasröhrchen erhitzt, zersetzt sich die *m*-Nitrophenylglyzin-*o*-Carbonsäure bei teilweiser Sublimation.

## Herstellung des sauren Kalisalzes.

Versetzt man die alkoholische Lösung der *m*-Nitrophenylglyzin-*o*-Carbonsäure mit alkoholischer Kalilauge, so fällt das Kaliumsalz als ein hellroter kristallinischer Niederschlag, der aus mikroskopisch kleinen Nadeln besteht, aus. Man filtriert ab und wäscht so lange mit Alkohol, bis das Filtrat keine alkalische Reaktion mehr zeigt. Das bei 105° getrocknete Salz gab bei der Analyse folgendes Resultat:

0·4603 *g* des Salzes lieferten 0·1468 *g* Kaliumsulfat.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_9H_7O_6N_2K$ | Gefunden |
|---|---|---|
| K.......... | 14·03 | 14·31 |

Das saure Kaliumsalz der *m*-Nitrophenylglyzin-*o*-Carbonsäure ist in Wasser äußerst leicht löslich, fast unlöslich in allen organischen Lösungsmitteln. Es gibt mit Kupferacetat in der Wärme einen rotbraunen Niederschlag, was auf eine Reduktion schließen läßt.

Silbersalz. Mit Silbernitrat gibt das saure Kaliumsalz einen orangegelben voluminösen Niederschlag, der sich am Licht immer dunkler rot färbt und sich schließlich unter Silberausscheidung schwärzt und zersetzt. Der gelbe Niederschlag löst sich sowohl in Salpetersäure als auch in Ammoniak.

0·2083 *g* Silbersalz wurden bei 105° getrocknet und gaben bei der Analyse 0·1082 *g* Silber.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_9H_6O_6N_2Ag_2$ | Gefunden |
|---|---|---|
| Ag....... | 47·58 | 51·94 |

**Darstellung der 5-Nitrophenyliminodiessigsäure-2-Carbonsäure.**

Mumme erhielt die Phenyliminodiessigsäure-2-Carbonsäure[1] durch Kochen von zwei Teilen Monochloressigsäure mit einem Teil Anthranilsäure in neutraler wässeriger Lösung oder durch Kochen der Natriumsalze dieser Säuren mit Wasser. Ich erhielt die 5-Nitrophenyliminodiessigsäure-2-Carbonsäure als Nebenprodukt bei der Herstellung der *m*-Nitrophenylglyzin-*o*-Carbonsäure. Wenn man das stark salzsaure Filtrat, welches man nach dem Absaugen der *m*-Nitrophenylglyzin-*o*-Carbonsäure erhält, einige Tage stehen läßt, so scheiden sich kleine, gelblichweiß gefärbte Nadeln aus. Diese wurden abfiltriert und da sie in allen organischen Lösungsmitteln äußerst leicht löslich sind und daher nicht umkristallisiert werden konnten, in möglichst wenig Wasser gelöst und mit einem bedeutenden Überschusse von konzentrierter Salzsäure versetzt. Anfangs fiel nichts aus; nach einigen Tagen jedoch erhielt ich große, feine, fast rein weiße Nadeln, welche sich bei 177° unter Schwärzung zersetzen, ohne daß ein Schmelzen selbst bei höheren Temperaturen beobachtet werden konnte. Die Analyse der im Vakuum getrockneten Säure ergab folgendes Resultat:

0·1698 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·2759 *g* Kohlensäure und 0·0520 *g* Wasser.

0·2439 *g* Substanz gaben 20·2 $cm^3$ Stickstoff bei 10° C. und 748 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{10}H_{10}O_8N_2$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C.......... | 44·30 | 44·31 |
| H......... | 3·36 | 3·40 |
| N......... | 9·39 | 9·76 |

[1] Berl. Ber., *33*, 3182.

Alkoholische Kalilauge fällt aus der alkoholischen Lösung der 5-Nitrophenyliminodiessigsäure-2-Carbonsäure das Kalisalz derselben als hellgelben Niederschlag aus. Eisenchloridlösung gibt keine Fällung.

Behufs Überführung der *m*-Nitrophenylglyzin-*o*-Carbonsäure in Dinitroindigo versuchte ich die Synthese von Karl Heumann,[1] indem ich die Säure mit Ätzkali im Wasserstoffstrome zusammenschmolz. Doch gelangte ich zu keinem günstigen Resultat, da die Zersetzung der *m*-Nitrophenylglyzin-*o*-Carbonsäure bereits erfolgt, bevor noch die beiden Körper in geschmolzenem Zustand aufeinander einwirken können.

## Darstellung des 4-Nitrodiacetylindoxyls.

Um nun zum Dinitroindigo auf einem andern Wege zu gelangen, versuchte ich die Kondensation der *m*-Nitrophenylglyzin-*o*-Carbonsäure mit Essigsäureanhydrid zu 4-Nitrodiacetylindoxyl analog der Herstellung von Diacetylindoxyl aus Phenylglyzin-*o*-Carbonsäure.[2]

5 *g* trockenes und gepulvertes Natriumacetat wurden in 25 *g* Essigsäureanhydrid unter Erwärmung gelöst und hierauf 5 *g* *m*-Nitrophenylglyzin-*o*-Carbonsäure in Pulverform nach und nach eingetragen. Die Bildung des 4-Nitrodiacetylindoxyls geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$C_6H_3(NO_2)(COONa)(NHCH_2COONa) + 3\,\frac{CH_3CO}{CH_3CO}\!\!>\!O =$$

$$= C_6H_3(NO_2)\!\left<\begin{matrix}C-O.COCH_3\\ \quad\!\!>CH\\ N.COCH_3\end{matrix}\right. + CO_2 + 2\,CH_3COONa + 2\,CH_3COOH.$$

[1] Berl. Ber., *23*, 3431.

[2] C. 1900, II, 615.

Nachdem man an dem Aufhören der Kohlensäureentwicklung das Ende der Reaktion erkannt hat, wird noch 15 Minuten lang am Rückflußkühler zum Kochen erhitzt und hierauf das überschüssige Essigsäureanhydrid am besten im Vakuum abdestilliert. Die zurückbleibende braune kristallinische Masse, bestehend aus Natriumacetat und 4-Nitrodiacetylindoxyl, wird mit heißem Wasser ausgelaugt und abfiltriert. Am Filter verbleibt das in Wasser fast unlösliche 4-Nitrodiacetylindoxyl, welches zur Reinigung aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert wird. Das Umkristallisieren unter Zusatz von Tierkohle muß so lange wiederholt werden, bis man hellgelbe, große Nadeln vom Schmelzpunkte 190° erhält. Die Rohausbeute beträgt etwa 80% der theoretischen.

Die Analyse des bei 105° getrockneten 4-Nitrodiacetylindoxyls ergab folgendes Resultat:

0·2454 *g* Substanz lieferten 0·4954 *g* Kohlensäure und 0·0864 *g* Wasser.

0·2032 *g* Substanz gaben 19 *cm*³ Stickstoff bei 15° C. und einem Barometerstand von 748 *mm*.

0·2311 *g* Substanz verbrauchten bei der Acetylgruppenbestimmung nach Wenzel[1] 16·5 *cm*³ $^{n}/_{10}$ Kalilauge.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{12}H_{10}O_5N_2$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C.......... | 55·11 | 55·05 |
| H ......... | 3·81 | 3·91 |
| N ......... | 10·68 | 10·89 |
| $CH_3CO$..... | 32·82 | 30·70 |

4-Nitrodiacetylindoxyl ist in kaltem und heißem Wasser fast unlöslich, ziemlich leicht in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol und Ligroin. In kalter Sodalösung fast unlöslich, löst es sich darin beim Erwärmen mit dunkelgrüner Farbe auf. In konzentrierter Schwefelsäure ist es mit tief dunkelblauer Farbe löslich.

---

[1] Monatshefte für Chemie, 18 (1897), 659.

## Darstellung des 4-Dinitroindigos.

Behufs Absprengung der Acetylgruppen und Oxydation des sich bildenden 4-Nitroindoxyls zu 4-Dinitroindigo versuchte ich die Verseifung sowohl mit Sodalösung als auch mit konzentrierter Salzsäure durchzuführen. Die erhaltenen Produkte, im ersten Falle grün, im zweiten schwarz, ergaben jedoch nach dem Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle das unveränderte 4-Nitrodiacetylindoxyl in gelben Nadeln zurück. Ich versuchte nun die Absprengung der Acetylgruppen mit Schwefelsäure vorzunehmen. Zu diesem Zwecke wurden 5 *g* 4-Nitrodiacetylindoxyl in konzentrierter Schwefelsäure unter Erwärmen gelöst. Die tief dunkelblaue Lösung wurde in viel Wasser gegossen und der dunkelblaue Niederschlag von 4-Dinitroindigo abfiltriert und so lange mit heißem Wasser gewaschen, bis das Filtrat keine saure Reaktion mehr zeigte. Der Niederschlag wurde getrocknet und hierauf mit reinem Anilin gekocht, in welchem er sich mit dunkelgrüner Farbe löste. Die so erhaltene Lösung wurde dann vorsichtig mit konzentrierter Salzsäure versetzt. Es bildet sich salzsaures Anilin, welches man mit Wasser auslaugt, während der 4-Dinitroindigo als dunkelblauer Niederschlag zurückbleibt, der aus mikroskopisch kleinen, runden Körnern besteht. Dieser wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält so den reinen 4-Dinitroindigo in dunkelblauen amorphen Stücken.

Die Analyse des bei 105° getrockneten 4-Dinitroindigos ergab folgende Resultate:

0·1701 *g* Substanz lieferten 0·3396 *g* Kohlensäure und 0·0367 *g* Wasser.

0·1659 *g* Substanz gaben 23·6 *cm*³ Stickstoff bei 14° C. und 750 *mm* Barometerstand.

Für die Molekulargewichtsbestimmung wurden bei Anwendung der kryoskopischen Methode von Baumann und Fromm[1] 0·1720 *g* 4-Dinitroindigo in 22 *g* Naphthalin gelöst. Die Depression betrug 0·15 Grade.

---

[1] Berl. Ber., *24*, 1432.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{16}H_8O_8N_4$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C.......... | 54·54 | 54·48 |
| H ......... | 2·27 | 2·40 |
| N ......... | 15·91 | 16·35 |
| Mol.-Gew. .. | 352 | 359·7 |

4-Dinitroindigo ist unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Salzsäure, Essigsäure, Alkohol, Äther, Ligroin und Benzol, wenig löslich in Aceton. In heißem Anilin löst er sich mit tief dunkelgrüner Farbe, in Phenol und Naphthalin mit dunkelblauer Farbe, ebenso in heißem Nitrobenzol zum Unterschiede vom Dinitroindigo, den Baeyer hergestellt hat,[1] der sich in heißem Nitrobenzol mit kirschroter Farbe löst. Reduktionsmittel wie Zink und Salzsäure geben wahrscheinlich zuerst 4-Dinitroindigweiß, dann weiter 4-Diamidoindigweiß. An der Luft oxydiert sich dieses dann zu 4-Diamidoindigo, welcher zum Unterschiede von 4-Dinitroindigo in Essigsäure mit grüner Farbe löslich ist.

4-Dinitroindigo sublimiert, im Glasröhrchen erhitzt; auf dem Platinblech erhitzt, entwickelt er violette Dämpfe und verpufft schwach. Zerrieben zeigt 4-Dinitroindigo einen ähnlichen Metallglanz wie gewöhnlicher Indigo.

---

In Kürze zusammengefaßt, ergibt sich aus vorliegender Arbeit folgendes:

4-Nitro-2-Aminobenzoesäure gibt bei der Kondensation mit einem vierfachen Überschusse von Monochloressigsäure bei Gegenwart von Soda *m*-Nitrophenylglyzin-*o*-Carbonsäure, wobei zu beachten ist, daß, da bei der Reaktion sich Salzsäure bildet, während der ganzen Einwirkungsdauer die Flüssigkeit alkalisch bleiben muß. Außerdem bildet sich hiebei in kleinen Mengen infolge des großen Überschusses an Monochloressigsäure 5-Nitrophenyliminodiessigsäure-2-Carbonsäure, indem

[1] Berl. Ber. *12*, 1316.

in der Amidogruppe der 4-Nitro-2-Aminobenzoesäure beide Wasserstoffatome durch Reste der Monochloressigsäure ersetzt werden.

Die *m*-Nitrophenylglyzin-*o*-Carbonsäure kondensiert sich mit Essigsäureanhydrid unter Austritt von Kohlensäure und Wasser zu 4-Nitrodiacetylindoxyl.

Dieses mit konzentrierter Schwefelsäure verseift, liefert, indem noch der Luftsauerstoff oxydierend einwirkt, 4-Dinitroindigo.

---

Zum Schlusse sei es mir noch gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Wilhelm Suida, für die Anregung und die erteilten Ratschläge meinen innigsten Dank auszusprechen.

---

# Über die Affinitätskonstanten der Aminosäuren

von

**Rud. Wegscheider,**
**k. M. k. Akad.**

**Aus dem I. chemischen Laboratorium an der k. k. Universität in Wien.**

**(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juli 1905.)**

Durch die theoretische Untersuchung von Walker[1] sind die Dissoziationsverhältnisse der Aminosäuren in ihren wesentlichsten Punkten aufgeklärt worden; hiedurch ist eine Grundlage für die stöchiometrische Betrachtung ihrer Dissoziationskonstanten gegeben. Nach Walker rührt der Gang der Ostwald'schen Konstanten mit der Verdünnung, der bei allen schwächer sauren Aminosäuren auftritt, von dem Einfluß der »basischen« Dissoziation (Bildung der dem amphoteren Elektrolyten zugehörigen Kationen) her; die wahren Konstanten der »sauren« Dissoziation (Aminosäure $\rightleftarrows$ $H^{\cdot}$+Anion der Aminosäure) können von den nach dem Ostwald'schen Verdünnungsgesetze berechneten sehr wesentlich abweichen. Nur dann wird die Ostwald'sche Verdünnungskonstante mit der wahren Konstanten der »sauren« Dissoziation nahezu zusammenfallen, wenn die saure Funktion stark, die basische schwach ausgeprägt ist; ein Kennzeichen für das Zutreffen dieser Bedingung kann darin erblickt werden, daß die Ostwald'sche Verdünnungskonstante wirklich gut konstant ist.

Man könnte daher erwarten, daß man einfache stöchiometrische Beziehungen zwischen den Affinitätskonstanten erhält, wenn man für Säuren, die dem Ostwald'schen Verdünnungsgesetz gut folgen, die hieraus abgeleiteten Konstanten

[1] Zeitschr. für physik. Chemie, *49*, 82 (1904).

benutzt, für Aminosäuren, bei denen dies nicht der Fall ist, die nach Walker ermittelten Konstanten der »sauren« Dissoziation.

Es wird im folgenden gezeigt werden, daß diese Erwartung vielfach nicht in Erfüllung geht. Und das ist auch begreiflich. Ist $NH_2XH$ die Formel einer Aminosäure, so wird ein einfacher Einfluß der $NH_2$-Gruppe nur für die Konstante

$$k_1 = \frac{[NH_2X'][H^\cdot]}{[NH_2XH]}$$

zu erwarten sein. Die wirklich beobachtete Konstante der »sauren« Dissoziation ($K$) ist aber von $k$ verschieden, und zwar aus zwei Gründen:

1. Die Aminosäuren können sich in nicht dissoziationsfähige Isomere von gleichem Molekulargewicht[1] umlagern. Solche Isomere sind die inneren Salze $\overline{NH_3X}$ und, wenn man will, die Zwitterionen $\dot{N}H_3X'$, die für die Elektrizitätsleitung ebenfalls indifferent sind. Ist die Konzentration dieser Molekelarten $[T]$, so ist die beobachtete Konstante

$$K = \frac{[NH_2X'][H^\cdot]}{[T]+[NH_2XH]} = k_1\alpha,$$

wo

$$\alpha = \frac{[NH_2XH]}{[T]+[NH_2XH]}.$$

$\alpha$ ist von der Verdünnung unabhängig; daher erfüllen die $K$ das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz. In diesem Falle sind die gefundenen Dissoziationskonstanten kleiner als die wahren Konstanten der sauren Dissoziation der Aminosäuren $NH_2XH$; die $NH_2$-Gruppe erscheint stärker positivierend (weniger negativierend), als sie wirklich ist.

2. Die Aminosäuren lagern Wasser an. Dann hat man neben der bereits erwähnten Dissoziation der eigentlichen Aminosäure (Konstante $k_1$) noch die Dissoziation der »Ammoniumhydratsäure« $OH-NH_3-XH \rightleftarrows OH-NH_3-X'+H^\cdot$,

---

[1] Polymere kommen hier nicht in Betracht, weil sie Abweichungen von der Konstanz des $K$ bewirken würden. Vergl. Ostwald, Ph. Ch. *3*, 262 (1889).

der die Konstante $k_2$ entspricht. Für diesen Fall gelten dieselben Gleichungen, die ich bereits für das Nebeneinanderbestehen von Aldehydcarbonsäuren und den dazugehörigen Oxylaktonen gegeben habe.[1]

Führt man die Gleichgewichtskonstante

$$k_3 = \frac{[\mathrm{OH{-}NH_3{-}}X\mathrm{H}]}{[\mathrm{NH_2{-}}X\mathrm{H}]}$$

ein, so ist

$$K = k_1 \frac{1 + \frac{k_2}{k_1} k_3}{1 + k_3}.$$

Beeinflussen die Gruppen $NH_2$ und $NH_3OH$ in gleicher Stellung die Affinitätskonstante mit dem gleichen Faktor, so ist $k_1 = k_2 = K$; dann sind bei den $K$ einfache Gesetzmäßigkeiten zu erwarten. Es liegt aber kein genügender Grund für die Annahme vor, daß $k_1 = k_2$ oder, mit anderen Worten, daß die Gruppen $NH_2$ und $NH_3{-}OH$ gleich stark positivierend oder negativierend wirken. Ist $k_2 > k_1$ (die Ammoniumhydratsäure stärker als die Aminosäure), so ist die gefundene Konstante größer als die der Aminosäure oder der Faktor für $NH_2$ wird zu groß gefunden; für $k_2 < k_1$ ist es umgekehrt.

Hiernach sind die Störungen der einfachen stöchiometrischen Gesetzmäßigkeiten der Affinitätskonstanten, die bei den Aminosäuren zu erwarten sind, durchaus analog den Störungen, welche ich bei den *o*-Phtalaldehydsäuren aufgefunden habe.[2]

Es hat vielleicht ein gewisses Interesse, zu untersuchen, unter welchen Bedingungen die Bildung von sauern Salzen und Ammoniumhydratsäuren mit der Darstellbarkeit der Affinitätskonstanten durch Faktoren vereinbar ist.

---

[1] Die dort vorsichtshalber gemachte einschränkende Annahme, daß die beiden Ionenarten gleich schnell wandern, ist für die Gültigkeit der Gleichungen nicht notwendig, worauf Herr H. Kauffmann mich brieflich aufmerksam zu machen die Güte hatte. Vergl. Zeitschrift für phys. Chemie, *47*, 619 (1904).

[2] Vergl. Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., *36*, 1541 (1903) und die ungefähr gleichzeitig mit dieser Abhandlung an dieser Stelle erscheinende Mitteilung: »Über die Konstitution der *o*-Phtalaldehydsäuren«.



Bezeichnen $k_1'$, $k_1''$,... die wahren Konstanten der »sauren« Dissoziation verschiedener einbasischer Aminosäuren, die alle die Aminogruppe in gleicher Stellung zum Carboxyl enthalten, $\varkappa_1'$, $\varkappa_1''$... die Dissoziationskonstanten der Säuren, die durch Ersatz der Aminogruppe durch Wasserstoff entstehen, und $f$ den Faktor der Aminogruppe in der betreffenden Stellung, so verlangt das Ostwald'sche Faktorengesetz

$$\frac{k_1'}{\varkappa_1'} = \frac{k_1''}{\varkappa_1''} = \ldots = f. \qquad 1)$$

Hat eine zweibasische Aminosäure die Konstante der sauren Dissoziation $k_1$ und haben die beiden Carboxyle der Säure, die aus ihr beim Ersatz der Aminogruppe durch Wasserstoff hervorgehen, die Dissoziationskonstanten $\varkappa_1$ und $\varkappa_2$, so ist nach dem Faktorengesetz für zweibasische Säuren[1]

$$k_1 = f_1\varkappa_1 + f_2\varkappa_2, \qquad 2)$$

wo $f_1$ und $f_2$ die zwei Faktoren der Aminogruppe für die zwei (im allgemeinen verschiedenen) Stellungen zu den zwei Carboxylen sind.

In Wirklichkeit beobachtet man statt der $k_1$ die Konstanten

$$K = k_1\beta, \qquad 3)$$

wo $\beta$ im Falle der inneren Salzbildung gleich dem früher definierten $\alpha$, im Falle der Hydratation

$$\frac{1+\frac{k_2}{k_1}k_3}{1+k_3},$$

und beim Eintreten beider Störungen, wie eine leichte Rechnung lehrt,

$$\frac{1+\frac{k_2}{k_1}k_3}{\frac{1}{\alpha}+k_3}$$

[1] Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *16*, 153 (1895); *23*, 303 (1902).

ist. $\alpha$ und $k_3$ sind individuelle Konstanten der einzelnen Säuren. $\frac{k_2}{k_1}$ hat nach dem Faktorengesetze für eine bestimmte Stellung der Aminogruppe einen bestimmten Wert, kann aber für verschiedene Stellungen verschieden sein.

Soll nun bei den $K$ ein Faktorengesetz zum Vorschein kommen, so muß bei einbasischen Säuren

$$\frac{K'}{\varkappa_1'} = \frac{K''}{\varkappa_1''} = \ldots = F$$

sein, wo $F$ wieder ein bestimmter Faktor ist. Nun ist aber wegen Gleichung 1) und 3)

$$F = f\beta' = f\beta'' = \ldots \qquad 4)$$

Es wird also für Säuren von gleicher Stellung der Aminogruppe $\beta' = \beta'' = \ldots$ sein müssen, wenn ein Faktorengesetz bei den $K$ der einbasischen Säuren gelten soll; $\beta$ kann noch von der Stellung der Aminogruppen abhängen. Ist das Faktorengesetz auch für die $K$ zweibasischer Säuren gültig, so muß $\beta$ auch von der Stellung der Aminogruppe unabhängig sein. Das Faktorengesetz für die $K$ ist nämlich bei zweibasischen Säuren

$$K = F_1\varkappa_1 + F_2\varkappa_2.$$

Mit Rücksicht auf die Gleichungen 2), 3) und 4) folgt

$$k_1\beta = f_1\beta_1\varkappa_1 + f_2\beta_2\varkappa_2 = (f_1\varkappa_1 + f_2\varkappa_2)\beta.$$

Diese Gleichung kann für beliebige $f$ und $\varkappa$ nur erfüllt werden, wenn $\beta = \beta_1 = \beta_2$ ist. Es muß also der Faktor $\beta$ in allen Säuren, deren Ostwald'sche Affinitätskonstanten durch dieselben Faktoren der Aminogruppe dargestellt werden können, denselben Wert haben, unabhängig von der Stellung der Aminogruppe zu den Carboxylen.

Mit Rücksicht auf die Bedeutung von $\beta$ ergibt sich also folgendes. Obwohl $\frac{k_2}{k_1}$ von der Stellung der Aminogruppe abhängen kann und obwohl kein Grund vorliegt, warum $\alpha$

und $k_3$ nicht für verschiedene Säuren verschieden sein sollten, muß

$$\frac{1+\frac{k_2}{k_1}k_3}{\frac{1}{\alpha}+k_3}$$

denselben Wert haben. Da eine zufällige Kompensation der Schwankungen der $\frac{k_1}{k_2}$, $k_3$ und $\alpha$ in einer größeren Anzahl von Fällen unwahrscheinlich ist, entsteht die Vermutung, daß bei Gültigkeit des Faktorengesetzes jene Bedingungen annähernd erfüllt sind, bei denen die Gleichheit der $\beta$ allgemein zutrifft. Diese Bedingungen sind $\alpha = 1$, also Fehlen der inneren Salzbildung, und außerdem entweder $k_2 = k_1$ (gleiches Verhalten von $NH_2$ und $NH_3OH$ als Substituenten) oder (was wahrscheinlicher ist) $k_3 = 0$, also Fehlen der Hydratisierung. In diesen Fällen ist $K = k_1$. Oder es kann endlich, wie durch einfache Umformungen gezeigt werden kann, bei Fehlen der inneren Salzbildung $k_3 = \infty$, also die Hydratisierung vollständig sein; dann wäre $K = k_2$ und die Faktoren würden sich auf die Gruppe $NH_3OH$ beziehen; ich betrachte derzeit das Auftreten dieses Falles als unwahrscheinlich.

Somit besteht eine gewisse Wahrscheinlichkeit, daß bei Säuren, die das Faktorengesetz befolgen, die gefundenen Affinitätskonstanten sich wirklich auf die saure Dissoziation der Aminosäure beziehen, nicht auf die Ammoniumhydratsäure, und daß sie nicht infolge innerer Salzbildung zu klein sind.

---

Nunmehr soll zur Besprechung einzelner Gruppen von Aminosäuren übergegangen werden. Da Walker'sche Konstanten der »sauren« Dissoziation nur für die drei Aminobenzoesäuren bekannt sind, können im übrigen nur ziemlich stark saure Aminosäuren, die das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz gut oder ziemlich gut befolgen, in Betracht gezogen werden, also insbesondere solche, in deren Aminogruppe negativierende Substituenten eingetreten sind.

## I. Aromatische Acetaminosäuren.

Nach den Messungen von Ostwald[1] an den drei Acetaminobenzoesäuren ist der Faktor der Gruppe $CH_3CONH$— in *o*-Stellung 3·93, in *m*-Stellung 1·42, in *p*-Stellung 0·86. Diese Faktoren erweisen sich als geeignet, die Affinitätskonstanten einiger in meinem Laboratorium gemessenen Acetaminophtalsäuren darzustellen.[2]

| | $K_{ber.}$ | $K_{gef.}$ |
|---|---|---|
| Acetaminoterephtalsäure .................. | 0·084 | 0·098[3] |
| 3-Acetaminoterephtal-1-Methylestersäure .... | 0·066 | 0·07?[3] |
| 4-Acetamino-*i*-Phtalsäure .................. | 0·069 | 0·079[4] |

Es herrscht leidliche Übereinstimmung zwischen gefundenen und berechneten Werten. Nach den in der Einleitung gegebenen Erörterungen besteht demnach eine gewisse Wahrscheinlichkeit, daß bei diesen Säuren innere Salzbildung und Hydratisierung nicht erheblich sind und daß die benutzten Faktoren wirklich der Acetaminogruppe zukommen.

## II. Fette Anilidosäuren.

Solche Säuren sind in größerer Anzahl von Walden[5] untersucht worden; sie zeigen deutliche, wenn auch meist geringe Abweichungen vom Ostwald'schen Verdünnungsgesetz. Durch Vergleich mit den zugehörigen Fettsäuren erhält man folgende Faktoren:

---

[1] Zeitschr. für physik. Chemie, *3*, 263 (1889).

[2] Bezüglich der Rechnung bei zweibasischen Säuren vergl. Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *23*, 303 (1902).

[3] Nach Messungen des Herrn Dr. J. H. Süss, die ungefähr gleichzeitig an dieser Stelle veröffentlicht werden.

[4] Aus Messungen von Herrn Paul Lux von mir berechnet (siehe die ungefähr gleichzeitig erscheinende Mitteilung »Über die stufenweise Dissoziation zweibasischer Säuren, II. Mitteilung«).

[5] Zeitschr. für physik. Chemie, *10*, 638 (1892).

| Gruppe | Stellung | Fettsäure | Faktor |
|---|---|---|---|
| $C_6H_5NH$ | α | Essigsäure | 2·11 |
| » | α | Propionsäure | 1·65 |
| » | α | Buttersäure | 2·08 |
| » | α | *i*-Buttersäure | 2·50 |
| » | β | Propionsäure | 0·29 |
| » | β | *i*-Buttersäure | 0·069 |
| Ortho-$CH_3$—$C_6H_4$—NH | α | Essigsäure | 3·3 |
| » | α | Propionsäure | 2·9 |
| » | α | Buttersäure | 3·6 |
| Para-$CH_3$—$C_6H_4$—NH | α | Essigsäure | 0·83 |
| » | α | Propionsäure | 0·51 |
| » | α | Buttersäure | 0·70 |
| » | α | *i*-Buttersäure | 0·47 |
| » | β | Propionsäure | 0·16 |
| » | β | *i*-Buttersäure | 0·029 |

Die β-Anilidosäuren sind recht schwache Säuren; es ist natürlich, daß bei ihnen die »basische« Dissoziation nicht zu vernachlässigen ist und daß daher die Ostwald'schen Affinitätskonstanten keine einfachen Beziehungen zeigen, beziehungsweise keine konstanten Faktoren ergeben. Dagegen kann man bei den wesentlich stärkeren α-Anilidosäuren immerhin Faktoren angeben; die Mittelwerte bei α-Stellung sind für die *p*-Toluidogruppe 0·63, für die Anilidogruppe 2·1, für die *o*-Toluidogruppe 3·3. Die Abweichungen der Einzelwerte vom Mittelwert werden um so kleiner, je stärker negativierend der Substituent wirkt, wie dies zu erwarten ist. Man darf daher wohl annehmen, daß bei den α-Anilidosäuren die wahre Konstante der »sauren« Dissoziation von der nach Ostwald berechneten nicht allzuweit abweicht.

### III. Fette α-Acetanilidosäuren.

Diese sind viel stärkere Säuren als die Anilidosäuren und befolgen das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz gut; aber wider Erwarten trifft bei ihnen die Ostwald'sche Faktorenbeziehung viel weniger genau zu. Man erhält nämlich nach den bereits angeführten Messungen von Walden folgende Faktoren:

| Gruppe | Stellung | Fettsäure | Faktor |
|---|---|---|---|
| $(C_6H_5)(CH_3CO)N$ | α | Essigsäure | 14 |
| » | α | Propionsäure | 9·4 |
| » | α | Buttersäure | 7·3 |
| (Ortho-$CH_3$—$C_6H_4$)($CH_3CO$)N | α | Essigsäure | 12 |
| » | α | Propionsäure | 7·8 |
| » | α | Buttersäure | 6·2 |
| (Para-$CH_3$—$C_6H_4$)($CH_3CO$)N | α | Essigsäure | 12 |
| » | α | Propionsäure | 7·8 |
| » | α | Buttersäure | 7·2 |
| » | α | *i*-Buttersäure | 6·6 |

Die substituierten Essigsäuren geben durchwegs viel größere Faktoren als die höheren Fettsäuren. Die Faktoren in den substituierten Propion- und Buttersäuren sind ungefähr gleich; aber der Faktor in der Propionsäure ist regelmäßig größer als in der Buttersäure.

Sieht man von dieser immerhin deutlichen Abweichung vom Faktorengesetz ab, so kann man im Mittel für den Eintritt in eine $CH_2$- oder CH-Gruppe in α-Stellung zum Carboxyl folgende Faktoren annehmen:

| Gruppe | Faktor |
|---|---|
| N($CH_3$CO)($C_6H_5$) | 8·4 |
| N($CH_3$CO)($C_6H_4$—$CH_3$-Ortho) | 7·0 |
| N($CH_3$CO)($C_6H_4$—$CH_3$-Para) | 7·2 |

Die Faktoren für den Eintritt in die $CH_3$-Gruppe (Essigsäure) sind 1·7mal so groß. Diese Tatsache erinnert daran, daß auch der Faktor für den Eintritt der Alkyle in α-Stellung wesentlich anders ausfällt, je nachdem der Eintritt in eine $CH_3$-, $CH_2$- oder CH-Gruppe erfolgt.[1]

Die Abweichungen vom Faktorengesetz bei den Acetanilidosäuren können u. a. so gedeutet werden, daß die Acetanilidoessigsäuren weniger inneres Salz bilden als die höheren Acet-

[1] Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *23*, 296 (1902)

anilidofettsäuren. Diese Annahme fände eine Analogie darin, daß die Anhydrisierung der Bernsteinsäure durch den Eintritt von Alkylen in die $CH_2$-Gruppe erleichtert wird. Bei dieser Annahme würden die aus den höheren Fettsäuren gewonnenen Faktoren kleiner sein als die wahren.

## IV. Aromatische Aminosäuren.

Walker hat die Konstanten der sauren Dissoziation der drei Aminobenzoesäuren ermittelt.[1] Multipliziert man sie mit 100, so erhält man folgende Affinitätskonstanten und Faktoren:

| | Stellung | | |
|---|---|---|---|
| | *o* | *m* | *p* |
| Affinitätskonstante ........ | 0·00104 | 0·00163 | 0·00121 |
| Faktor der $NH_2$-Gruppe ... | 0·17 | 0·27 | 0·20 |

Diese Faktoren sind wegen des ungewöhnlich geringen Einflusses der Stellung sehr auffällig. Sie können durch innere Salzbildung und Hydratation beeinflußt sein; wiegt der Einfluß der Salzbildung vor, so sind sie jedenfalls zu klein. In der Tat erhält man aus substituierten aromatischen Aminosäuren erheblich höhere Faktoren; selbstverständlich dürfen nur solche herangezogen werden, bei denen infolge Zutreffens des Ostwald'schen Verdünnungsgesetzes die in gewöhnlicher Weise ermittelte Affinitätskonstante mit der Konstante der »sauren« Dissoziation identifiziert werden darf.

So erhält man aus der von Bethmann[2] gemessenen *m*-Nitro-*m*-Aminobenzoesäure

$$f(NH_2, m)^{3} = 0·61,$$

wenn man $f(NO_2, m) = 5·75$ setzt. Aus den Messungen von Dr. J. H. Süss[4] an der 3-Aminoterephtal-1-Methylestersäure folgt

$$f(NH_2, o) = 0·33.$$

[1] Zeitschrift für physik. Chemie, *49*, 92 bis 94 (1904); *51*, 708—709 (1905).

[2] Zeitschrift für physik. Chemie, *5*, 388 (1890).

[3] Bezüglich dieser Bezeichnung siehe Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *23*, 289 (1902).

[4] A. a. O.

Ein ziemlich übereinstimmender Wert folgt aus der später zu veröffentlichenden Messung von Herrn Paul Lux an der 4-Amino-*i*-Phtal-1-Methylestersäure, wenn man den unbekannten Faktor $f(COOCH_3, m)$ zu 2·6 schätzt, etwas kleiner als in *p*-Stellung, da auch die ungefähr gleich großen Faktoren der Carboxylgruppe das gleiche Verhalten zeigen. Es folgt

$$f(NO_2, o) = 0\cdot 28.$$

Aus der ebenfalls von Dr. Süss gemessenen Aminoterephtalsäure folgt

$$f(NH_2, o) + f(NH_2, m) = 1\cdot 71,$$

woraus mit $f(NH_2, o) = 0\cdot 33$

$$f(NH_2, m) = 1\cdot 38$$ [1]

folgt. Es handelt sich durchwegs um Säuren, bei denen Abweichungen vom Faktorengesetz infolge Häufung der Substituenten nach den bisherigen Erfahrungen nicht wahrscheinlich sind.

Die Aminogruppe erscheint also bisweilen als ein negativierender Substituent. Wenn diese Annahme auch vorerst noch auf einer unsicheren Grundlage ruht, so kann sie doch nicht von vornherein abgelehnt werden. Denn bei Einführung der Aminogruppe wird ja der ausgesprochen positivierende Wasserstoff durch den ausgesprochen negativen[2] Stickstoff ersetzt, dessen Wirkung allerdings durch die an ihn gebundenen Wasserstoffe abgeschwächt wird. Es ist wohl möglich, daß die höchsten, aus Verbindungen sich ergebenden Faktoren der $NH_2$-Gruppe die ihr eigentümlichen sind und daß

---

[1] Mit diesem Faktor berechnet sich die Affinitätskonstante der *m*-Aminobenzoesäure zu 0·0083, was mit dem von Ostwald (Zeitschrift für physik. Chemie, *3*, 262 (1889) in großer Verdünnung gefundenen Wert 0·00806 bemerkenswert übereinstimmt. Diese Übereinstimmung ist wohl nur ein Zufall, da nach Walker die Höhe dieser Konstante eine Folge des stark basischen Charakters der *m*-Aminobenzoesäure ist.

[2] Van 'tHoff, Vorlesungen über theoret. und physik. Chemie, 2. Aufl., III., 124, Braunschweig, Vieweg, 1903.



die aus anderen Verbindungen sich ergebenden kleineren Werte durch innere Salzbildung hervorgebracht werden.

Bei dieser Sachlage ist es vorerst aussichtslos, Affinitätskonstanten von Aminosäuren, die am Stickstoff keine negativierenden Substituenten haben, mit Hilfe von Faktoren vorherzuberechnen. Eher wird es nach Vermehrung des Beobachtungsmaterials möglich sein, Schlüsse auf die Konstitution der Aminosäuren in wässeriger Lösung zu ziehen.

---

# Zur Kenntnis der Metallnitrosoverbindungen und des Stickoxyds

von

**Siegfried Zimmermann.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Mit 8 Textfiguren.)

**(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Juni 1905.)**

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. C. Pomeranz unternahm ich Untersuchungen über die sogenannten »Metallnitrosoverbindungen«.

Zweck der Untersuchung war, mit Hilfe der Leitfähigkeit die Bildung eines komplexen Salzes nachzuweisen.

Außer der bekannten Absorption von Stickoxyd (NO) durch Eisenoxydulsalze war es vor allem meine Absicht, die bereits von Chesneau[1] untersuchten Chromo- und die Nickeloxydulsalze, welche ebenfalls die Fähigkeit besitzen, Stickoxyd zu absorbieren, in den Bereich meiner Untersuchungen zu ziehen.

Daß ich diese meine ursprüngliche Absicht nicht ausführte, ergab sich zum Teil aus einer interessanten Beobachtung, die ich unten noch ausführlich erörtern werde. Außerdem bekam ich — leider erst in letzter Zeit — Kenntnis von den Arbeiten V. Kohlschütter's und M. Kutscheroff's,[2] die sich mit einem ähnlichen Problem, den »Cuprinitrosoverbindungen« befassen, wodurch ich mich veranlaßt sehe, schon jetzt meine bisherigen Resultate zu veröffentlichen.

---

1 Compt. rend., *129*, 100—103; Chem. Zentralbl., 1899, II, 360.

2 B. *37*, 3044 und 3053 (publiziert im September 1904).

## Verbindungen des Stickoxyds mit Ferrosalzen.

Priestley und Davy machten zuerst darauf aufmerksam, daß Stickoxyd von wässeriger Eisensulfatlösung, und zwar in ziemlich beträchtlicher Menge absorbiert wird, wobei die grüne Farbe der Lösung in ein Braun bis Braunschwarz umschlägt, ohne jedoch eine Erklärung für diesen Vorgang geben zu können.

Erst Peligot[1] studierte eingehender diese Verhältnisse. Indem er einerseits die Quantität des absorbierten Stickoxyds aus der Gewichtszunahme der Eisenoxydulsalzlösung bestimmte und andrerseits, indem er das Volumen des absorbierten Gases maß, gelangte er zu dem Resultat, daß die Menge des absorbierten Stickoxyds »der Basis proportional« ist und daß die »Säure jedoch keinen Einfluß auf die Verbindung besitzt«. Auf Grund seiner Messungen, die er wahrscheinlich bei Zimmertemperatur vornahm, schloß er auf die Formel

$$2SO_4Fe, NO.$$

J. Gay,[2] der sich später mit derselben Frage befaßte, stellte seine Versuche bei verschiedenen Temperaturen an und fand, daß die Menge des absorbierten Gases und damit die Zusammensetzung der »nitrosen« Verbindung variabel mit Temperatur und Druck sei. Im übrigen verfuhr er in gleicher Weise wie Peligot.

Auf Grund der gefundenen Zahlenwerte kommt er zu dem Schlusse, daß unter Atmosphärendruck der entstehenden Ferronitrosoverbindung bei etwa 8° C. und darunter die Formel

$$2NO, 3SO_4Fe$$

entspricht.

Oberhalb 8° bis nahe an 25° kommt der Verbindung annähernd die Peligot'sche Formel

$$NO, 2SO_4Fe$$

zu.

---

[1] Ann. chem. phys., *54*, 17; Ann. Chem., *9*, 259.

[2] Compt. rend., *89*, 410; J. B., 1879, 212.

Um 25° endlich legt Gay der Verbindung die Formel

$$NO, 5SO_4Fe$$

zu Grunde.

Eine bei 0° C. mit Stickoxyd gesättigte Lösung eines Eisenoxydulsalzes gibt also bei Erhöhung der Temperatur das Gas nicht mit konstanter, sondern sprungweise veränderlicher, diskontinuierlicher Dissoziationsspannung ab, ein Verhalten, analog dem der von Isambert (1868) und Horstmann (1876) studierten Ammoniakverbindungen der Metallchloride.

Gay gelang es jedoch nicht, die — selbst für stickoxydärmere Verbindungen recht erheblichen — Dissoziationsspannungen mit genügender Genauigkeit zu bestimmen. Aus dem Vorhandensein dieser Dissoziationsspannung erklärt sich denn auch der vollständige Zerfall derartiger Verbindungen im Vakuum, den schon Peligot beobachtet hatte. Gay gelang es auch, durch einen Wasserstoffstrom das Stickoxyd ganz zu verjagen und so das unveränderte Eisenoxydulsalz wieder zurückzugewinnen.

Nach Thomas[1] ist die Absorption jedoch auch von der Art des Lösungsmittels abhängig. Ich erwähne noch, daß es ihm gelang, durch Einwirkung von Stickoxyd auf trockenes Eisenchlorid, bei Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit, gut charakterisierte Verbindungen von einer mit der Temperatur wechselnden Zusammensetzung, die in Berührung mit Wasser sofort unter Gasentwicklung zerfallen, und eine aus ätherischer Lösung gewonnene Verbindung, $Cl_2Fe, NO + 2H_2O$, darzustellen, die sich in Wasser ohne Gasentwicklung löst.[2] Ähnliche Verbindungen entstehen auch mit Ferrobromid,[3] Wismutchlorid und Aluminiumchlorid.[3]

Das elektrische Verhalten der mit Stickoxyd gesättigten Ferrosalzlösung war bisher noch nicht untersucht worden.

Es war a priori zu erwarten, daß das komplexe Ion, welches durch Anlagerung von Stickoxydmolekülen an das Fe-Ion entsteht, eine andere Wanderungsgeschwindigkeit als das ursprüngliche Ion besitzt.

---

1 Ann. chem. phys. [7], *13*, 145; Chem. Zentralbl., 1898, I, 599.

2 Compt. rend., *120*, 447; *121*, 128 und 204.

3 Compt. rend., *123*, 943; *124*, 366.

Daher mußte beim Sättigen einer Eisenoxydulsalzlösung mit Stickoxyd eine parallel mit der Zunahme der komplexen Ionen in der Lösung von bestimmter Konzentration verlaufende Änderung der Leitfähigkeit bemerkbar werden, die dann nach Erreichung des Gleichgewichtes konstant wird.

Bevor ich die Resultate meiner Untersuchung anführe, will ich vor allem den Apparat beschreiben, dessen ich mich bei der Ausführung dieser Arbeit bediente, und außerdem einiges über die Darstellungsweise und Reinigung des zur Verwendung gelangenden Ausgangsmaterials erwähnen.

Da es sich bei der vorliegenden Untersuchung um ein möglichstes Konstanthalten der Temperatur — sämtliche Messungen wurden bei 25° C. vorgenommen — handelte, weil ja die zu erwartenden Leitfähigkeitsänderungen nicht beträchtlich sein konnten, so bediente ich mich eines eigens für diese Zwecke nach Angaben des Herrn Dr. Leiser konstruierten elektrischen Thermostaten, dessen Beschreibung Herr Dr. Leiser bald veröffentlichen wird. Der Thermostat gestattete mir, die Temperatur wochenlang bis auf Hundertel eines Grades konstant zu erhalten.

Das für die Versuche verwendete Ferrosulfat wurde durch Umkristallisieren und partielles Fällen einer konzentrierten Lösung mit Alkohol dargestellt.

Das Stickoxyd, das ich durch Einwirkung von Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·2 auf zerschnittenes Elektrolytkupfer erhielt, wurde behufs Reinigung in eine konzentrierte Eisensulfatlösung eingeleitet. Durch Erwärmen der gesättigten Lösung wurde das Stickoxyd wieder ausgetrieben.

Um etwa vom Oxydulsalz zu Stickoxydul reduziertes Gas auszuschließen, wurde nur der mittlere Anteil des entweichenden Gases in einem Glasgasometer aufgefangen. Zur Kontrolle stellte ich meine Versuche auch mit Stickoxyd an, das ich durch Einwirkung von Essigsäure auf ein Gemisch von Kaliumnitrit und Ferrocyankalium erhielt.

Da die Versuche unter Luftausschluß ausgeführt wurden, mußte ich ein indifferentes Gas verwenden, wozu ich Stickstoff benützte. Der aus Harnstoff (durch Einwirken von »Bromlauge«) gewonnene Stickstoff ergab trotz mehrfacher Reinigung

eine kleine Zunahme der Leitfähigkeit des mit demselben gesättigten reinen Wassers. Ich benützte daher das gewöhnliche Verfahren zur Gewinnung des Stickstoffes, nämlich das Überleiten von ammoniakhaltiger Luft über glühendes Kupfer.

Das entweichende Gas wurde vor dem Auffangen mehrfach mit Schwefelsäure und alkalischer Pyrogallussäurelösung gewaschen. Ich erhielt so einen Stickstoff, der mit alkalischer Pyrogallollösung keine Färbung hervorrief und die Leitfähigkeit des mit demselben gesättigten reinen Wassers nicht veränderte.

Das verwendete Wasser war Leitfähigkeitswasser, das durch Auskochen und Erkaltenlassen in einer Stickstoffatmosphäre außerdem noch vom Luftsauerstoff befreit worden war und eine spezifische Leitfähigkeit von $2 \cdot 342 . 10^{-6}$ besaß.

Die Lösungen wurden durch Auflösen einer abgewogenen Menge von Ferrosulfat in diesem so behandelten Wasser hergestellt, wobei durch Titration die Konzentration kontrolliert beziehungsweise durch Auffüllen berichtigt wurde.

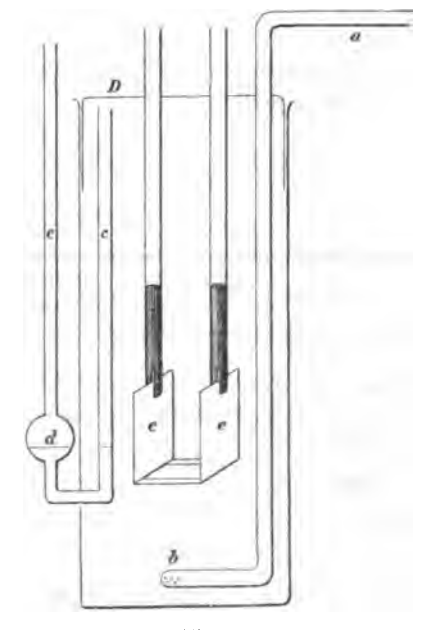


Fig. 1.

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden in dem beistehend abgebildeten Gefäße (Fig. 1), welches in den Thermostaten eingesenkt war, vorgenommen. Durch das Gaszuleitungsrohr *a*, das am unteren umgebogenen Ende bei *b* einige kleine Öffnungen besitzt, wurde zuerst Stickstoff zur Verdrängung des Sauerstoffes der Luft durch mehrere Stunden eingeleitet. Das durch die Lösung streichende Gas entwich durch das Rohr *c*, dessen Kugel *d* mit Sperrflüssigkeit gefüllt war, aus dem Gefäß. Der Deckel *D* ist in das Gefäß gut eingeschliffen und trägt außer *a* noch die beiden aufrechtstehenden Elektroden *e*.

Um etwaigen Konzentrationsänderungen beim Durchleiten des Gases durch die Lösung vorzubeugen, wurde dieses knapp vor dem Leitfähigkeitsgefäß durch einen ebenfalls im Thermostaten eingesenkten Kaliapparat geschickt, der mit einer Lösung von gleicher Konzentration gefüllt war.

Nach einigen Stunden wurde mittels eines Vierweghahnes der mit Stickoxyd gefüllte Glasgasometer angeschaltet und das Gas in langsamem Strom bis zur Sättigung der Lösung durchstreichen gelassen.

Zu den Versuchen wurden Ferrosulfatlösungen von den Konzentrationen $^n/_{16}$, $^n/_{32}$, $^n/_{64}$ und $^n/_{128}$ verwendet. Die Lösungen wurden mit Stickoxyd in der oben angeführten Weise gesättigt und von Zeit zu Zeit die Leitfähigkeit der Lösung gemessen. Der Sättigungspunkt ergab sich aus der Konstanz der Leitfähigkeit.

In den folgenden Tabellen sind die Resultate der Messungen zusammengestellt.

Tabelle I.

$^n/_{16}$ $FeSO_4$-Lösung.

| Zeitintervall | Spezifische Leitfähigkeit | Molekulare Leitfähigkeit $\mu$ | |
|---|---|---|---|
| | 645·4 | | Beginn der N-Einleitung |
| $3^h15^m$ in | 645·6 | 103·296 | » » NO-Einleitung |
| $30^m$ | 634·1 | | |
| $30^m$ | 628·0 | | |
| $1^h$ | 625·3 | | |
| $4^h$ | 625·5 | 100·080 | Sättigung |

Wie zu erwarten war, mußte die Bildung des komplexen Ions in einer Änderung der Leitfähigkeit ihren Ausdruck finden. Die Leitfähigkeit nimmt in diesem Fall ab, woraus folgt, daß das Stickoxydeisenion eine geringere Wanderungsgeschwindigkeit als das Eisenion besitzt.

Ganz unerwartet jedoch waren die Resultate, die sich bei den nächsten Verdünnungen ergaben. Schon die $^{n}/_{32}$-Lösung des Salzes ergab statt der erwarteten Verminderung eine Zunahme der Leitfähigkeit nach der Absorption. Nachstehend bringe ich die Tabelle für $\varkappa$ = spezifische Leitfähigkeit des Oxydulsalzes (vor der Absorption) und für $\varkappa_1$ = spezifische Leitfähigkeit des komplexen Salzes (nach der Absorption und Sättigung mit Stickoxyd), desgleichen für die entsprechenden molekularen Leitfähigkeiten $\mu$ und $\mu_1$:

Tabelle II.

$FeSO_4$ gelöst in $H_2O$.

| Molekular-volumen in Kubikzentimeter | $10^5.\varkappa$ | $10^5.\varkappa_1$ | $\mu$ | $\mu_1$ |
|---|---|---|---|---|
| 16000 | 645·5 | 625·5 | 103·30 | 100·08 |
| 32000 | 377·0 | 382·4 | 120·64 | 122·37 |
| 64000 | 217·9 | 229·4 | 139·46 | 146·82 |
| 128000 | 129·8 | 152·3 | 166·14 | 194·94 |

Zur Veranschaulichung will ich auch die entsprechenden Kurven sowohl für die spezifischen (Fig. 2) als für die molekularen Leitfähigkeiten (Fig. 3) hinzufügen.

Der Kreuzungspunkt beider Kurven liegt bei einem Molekularvolum von zirka 23000 bis 24000 $cm^3$. Eine Lösung von der Konzentration 23000 ergab auch tatsächlich nur eine Änderung von $+0·3.10^{-5}$ vor und nach der Absorption.

Für die bei größerer Verdünnung eintretende Zunahme statt der erwarteten Abnahme der Leitfähigkeit mußten in erster Linie zwei Gründe in Betracht gezogen werden:

Erstens konnte die komplexe Verbindung, als das Salz einer starken Säure, der Schwefelsäure, mit einer Basis, welche wahrscheinlich noch schwächer ist als das Eisen, in wässeriger Lösung hydrolysieren, wodurch viel rascher wandernde Wasser-

stoffionen auftreten und dadurch eine Zunahme der Leitfähigkeit bewirken.

Zweitens konnte die wässerige Lösung des Stickoxyds ebenfalls eine nicht zu vernachlässigende Leitfähigkeit besitzen, wodurch sich die beobachtete Leitfähigkeit als Summe der Leitfähigkeiten der Stickoxydlösung und der Lösung des komplexen Salzes ergeben würde.

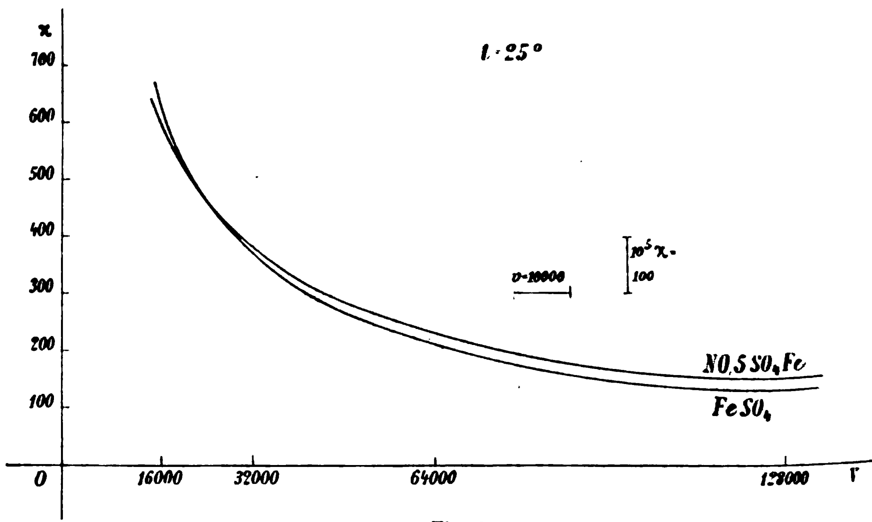



Fig. 2.

Die weiteren Versuche haben auch tatsächlich die Richtigkeit der zweiten Annahme bestätigt. Es ist dann

$$\varkappa_{l} = \varkappa_{C} + \varkappa_{NO},$$

worin $\varkappa_C$ die Leitfähigkeit des komplexen Salzes und $\varkappa_{NO}$ die des mit Stickoxyd gesättigten Wassers bedeuten. Die beobachtete Änderung der Leitfähigkeit vor und nach der Absorption

$$D = \varkappa_{l} - \varkappa$$
$$= \varkappa_{C} - \varkappa + \varkappa_{NO}.$$

$\varkappa_C - \varkappa$ ist nun die tatsächliche Änderung der Leitfähigkeit vor und nach der Bildung des komplexen Ions und negativ, da $\varkappa_C < \varkappa$.

Solange nun

$$\varkappa_C - \varkappa > \varkappa_{NO},$$

bleibt auch $D$ negativ, die scheinbare Leitfähigkeitskurve des komplexen Salzes liegt unter der des Oxydulsalzes.




Fig. 3.

Wird

$$\varkappa_C - \varkappa < \varkappa_{NO},$$

so wird $D$ positiv. Die Kurve des komplexen Salzes liegt jetzt höher als die andere.

Für den Kreuzungspunkt ist

$$D = 0 \quad \text{und} \quad \varkappa_C - \varkappa = \varkappa_{NO}.$$

## Bestimmung der Leitfähigkeit des mit Stickoxyd gesättigten Wassers.

Da zur Sättigung der Ferrosalzlösung stets durch 6 Stunden das Gas eingeleitet worden war, wurde auch bei dieser Bestimmung diese Zeitdauer eingehalten. Das hiezu verwendete Wasser wurde im Vakuum ausgekocht und in Stickstoffatmosphäre erkalten gelassen.

Wie sich später zeigen wird, ist die Einleitungszeit, die ich damals nur einhielt, um ja alle Versuchsbedingungen, wie sie bei den früheren Messungen vorhanden waren, zu erfüllen, von eminenter Bedeutung.

Ich erhielt so als spezifische Leitfähigkeit des mit Stickoxyd gesättigten Wassers

$$10^5 . \varkappa_{NO} = 36 \cdot 2.$$

---

Zur Berechnung der früher ausgeführten Versuche wurden daher von der beobachteten spezifischen Leitfähigkeit des komplexen Salzes, $K_l$, die spezifische Leitfähigkeit des mit Stickoxyd gesättigten Wassers, $K_{NO}$, subtrahiert und aus den so erhaltenen Zahlen die molekularen Leitfähigkeiten in der üblichen Weise bestimmt.

Aus Tabelle II ergibt sich so

Tabelle III.

| Molekularvolum in Kubikzentimeter | $10^5\varkappa$ | $10^5\varkappa_C$ | $(\varkappa - \varkappa_C).10^5$ | $\mu$ | $\mu_C$ | $\mu - \mu_C$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 16000 | 645·6 | 589·3 | 56·3 | 103·30 | 94·29 | 9·01 |
| 32000 | 377·0 | 346·2 | 30·8 | 120·64 | 110·78 | 9·86 |
| 64000 | 217·9 | 193·2 | 24·7 | 139·46 | 123·65 | 15·81 |
| 128000 | 129·8 | 116·1 | 13·7 | 166·14 | 148·61 | 17·53 |

Die Kurven gestalten sich nun folgendermaßen:

*Kurven der tatsächlichen spezifischen Leitfähigkeiten*

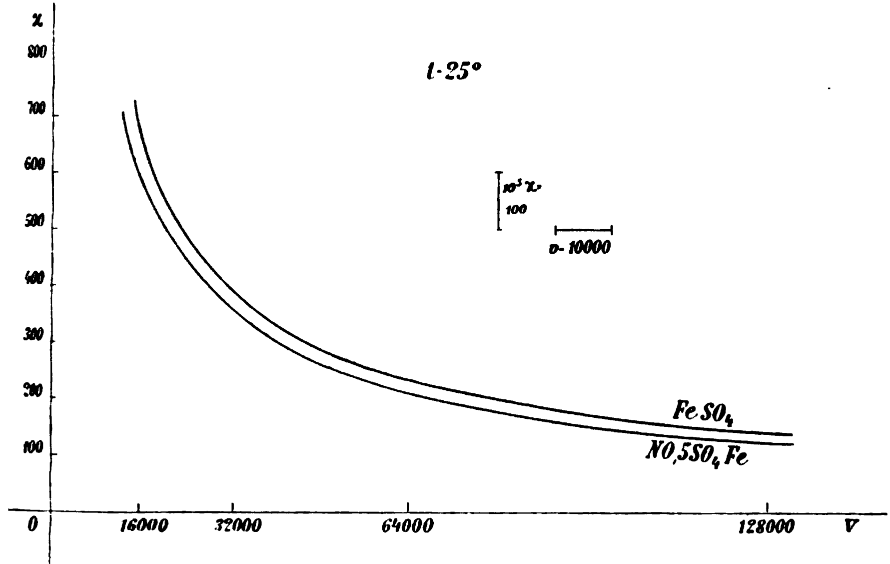



Fig. 4.

*Kurven der tatsächlichen molekularen Leitfähigkeiten*

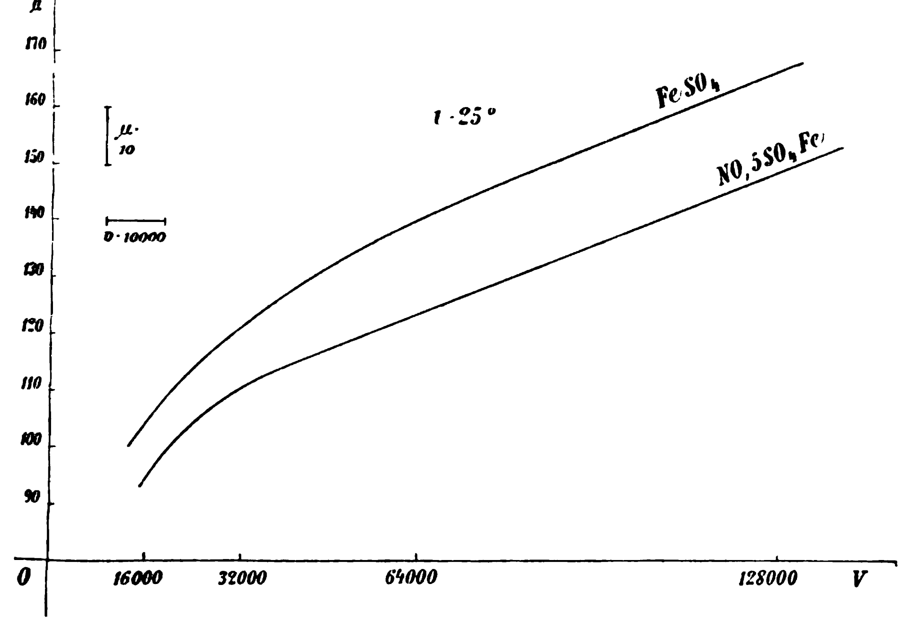



Fig. 5.

**Bestimmung der Leitfähigkeit von Stickoxydlösungen verschiedener Konzentration.**

Nachdem also die Versuche ergeben hatten, daß die wässerige Lösung von Stickoxyd eine nicht zu vernachlässigende Leitfähigkeit besitzt, bemühte ich mich, die Leitfähigkeit der Stickoxydlösungen von verschiedenen Konzentrationen zu ermitteln, um zu ersehen, ob das molekulare Leitvermögen mit dem Molekularvolum, die Ionisation also mit der Verdünnung anwächst, und so einen näheren Einblick in diese Verhältnisse zu gewinnen. Da ja Stickoxydlösungen von verschiedener Verdünnung nur unter Luftausschluß hergestellt werden konnten, bediente ich mich zu diesem Zwecke folgender Vorrichtung:



Fig. 6.

In das Leitfähigkeitsgefäß, nach Art des in Fig. 1 dargestellten und sich nur durch einen Turbus am Deckel *D* von diesem unterscheidend, ist die beistehend abgebildete Bürette (Fig. 6) mit ihrem unteren Ende bei *a* in den Turbus des Leitfähigkeitsgefäßes eingeschliffen und eingekittet. Das obere Ende ist mit einem doppelt durchbohrten Kautschukpfropfen verschlossen. Durch die eine Bohrung reicht ein Glasstab *b* bis an das untere Ende der Bürette *d*, wo er sorgfältig eingeschliffen ist.

Durch Drehung des Glasstabes kann das untere Ende der Bürette geöffnet und geschlossen werden. Durch die zweite Bohrung des Pfropfens wurde während des Versuches das dünne Gaszuleitungsrohr *c* eingeführt, welches bis auf den Boden der Bürette reicht. Durch *e* entweicht das überschüssige Gas. Bei *f* ist eine Quecksilberdichtung angebracht.

Um die Bürette ebenfalls auf einer Temperatur von 25° halten zu können, wurde dieselbe mit einem Kühlmantel *K* umgeben (Fig. 7).

Dieser wurde mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe und des Druckregulators *R* unter einen negativen Druck gesetzt, der gleich dem einer Wassersäule von der Höhe *h* war. Um das Niveau im Mantel zu heben oder zu senken, brauchte ich nur

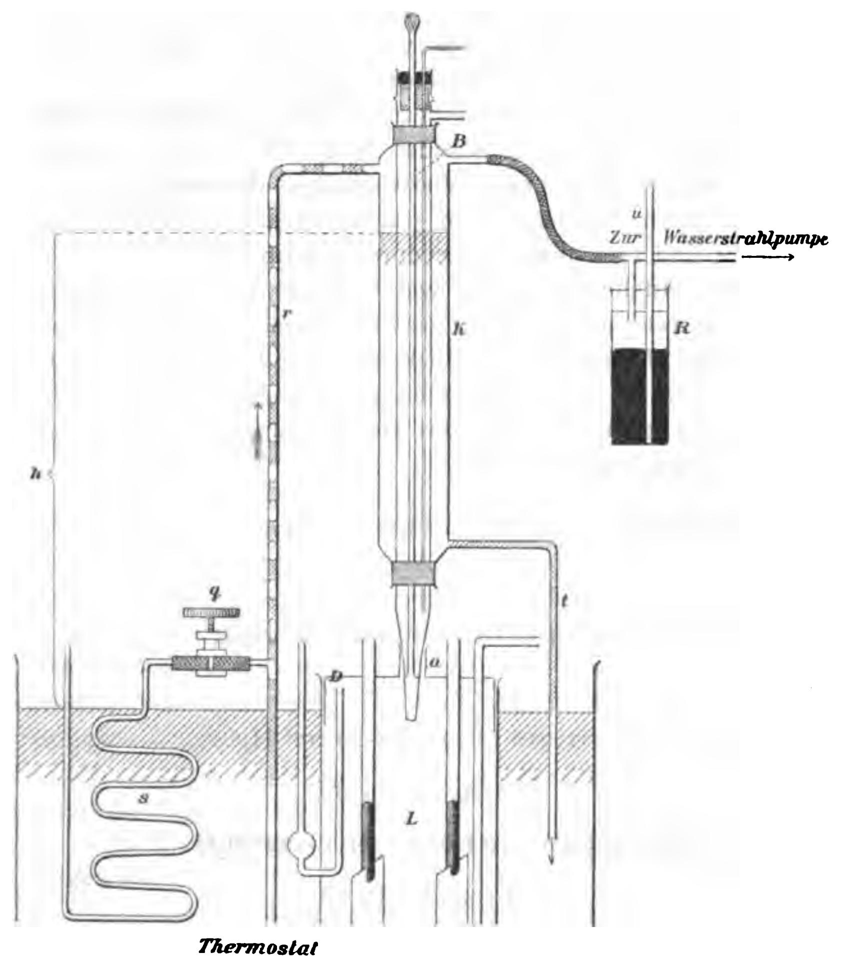



Fig. 7.

das Rohr *u* des Druckregulators mehr oder weniger in das Quecksilber einzutauchen. Hatte sich das Wasser nach Öffnen der Wasserstrahlpumpe durch *t* in den Mantel erhoben, so wurde durch Öffnen des Schraubenquetschhahnes *q*, nach Art der »Sprengelpumpen«, so viel im Schlangenrohr *s* vor-

gewärmte Luft eingelassen, daß sie gerade noch das Wasser aus dem Thermostaten durch das Rohr *r* in die Höhe riß. Nachdem dieses die Bürette umströmt hatte, lief es bei *t* wieder in den Thermostaten ab.

Diese Vorrichtung ergab, ohne Asbestschutz, im Mantel eine Temperaturverminderung von nur 0·1° C. und funktionierte Tag und Nacht vollkommen automatisch.

Durch die mit sauerstofffreiem Wasser gefüllte Bürette wurde durch 8 bis 12 Stunden Stickstoff geleitet. Sodann wurde wieder mittels eines Vierweghahnes der Stickstoffstrom unterbrochen und aus dem Glasgasometer Stickoxyd eingeleitet, und zwar diesmal nur durch 3 Stunden.

Im Leitfähigkeitsgefäße war indessen eine abgemessene Menge Wasser mit Stickstoff gesättigt worden. Es wurden nun bestimmte Mengen der mit Stickoxyd gesättigten Lösung aus der Bürette in das Leitfähigkeitsgefäß abgelassen. Natürlich mußte vor jeder Ablesung das Gaszuleitungsrohr *c* aus der Flüssigkeit gezogen werden.

I. Gesättigte Lösung in der Bürette:

$$10^5 \varkappa'_{NO} = 17 \cdot 18.$$

II. 25 $cm^3$ gesättigte Lösung + 25 $cm^3$ $H_2O$:

$$10^5 \varkappa''_{NO} = 12 \cdot 07.$$

III. 23 $cm^3$ gesättigte Lösung + 25 $cm^3$ $H_2O$:

$$10^5 \varkappa'''_{NO} = 11 \cdot 39.$$

IV. 13·3 $cm^3$ gesättigte Lösung + 40 $cm^3$ $H_2O$:

$$10^5 \varkappa''''_{NO} = 10 \cdot 13.$$

Ich erhielt also bei nur dreistündiger Einleitung durchwegs kleinere Werte als bei sechsstündigem Durchleiten des Gases.

Aber auch nach sechsstündiger Sättigung war die Grenze der Leitfähigkeitszunahme noch nicht erreicht.

Dies zeigte mir folgender Versuch, den ich im Leitfähigkeitsgefäß vornahm:

Tabelle IV.

NO eingeleitet in $H_2O$.

| Dauer der Einleitung | $10^5 \varkappa_{NO} =$ |
|---|---|
| $3^h$ —$^m$ | 16·85 |
| 4 30 | 28·73 |
| 4 45 | 29·45 |
| 5 — | 29·96 |
| 6 — | 36·24 |
| 15 — | 44·14 |
| 16 — | 44·61 |
| 24 — | 67·34 |

Anfangs nahm ich eine Verunreinigung des Gases an oder eine Undichtigkeit des Apparates. Ich verwendete daher, wie schon oben erwähnt, auf verschiedenem Wege gewonnenes und gereinigtes Gas, kam aber zu den gleichen Resultaten. Andrerseits wurden das eine Mal Bleiverbindungen und Kittung, das andere Mal Kautschuk angewendet, die Resultate wurden jedoch nicht beeinflußt. Nur mußten, falls Kautschukverbindungen angewendet wurden, dieselben aus sogenanntem »Patentgummi« bestehen und es mußte längere Zeit Stickoxyd durchgeleitet worden sein.

Um vollkommen sicher zu sein, wurden bei der nun folgenden

**Löslichkeitsbestimmung**

in dem zur Verwendung gelangenden Absorptionsgefäße nach Ostwald zwei Elektroden *e* eingeschmolzen (Fig. 8).

Der Gasometer war mit der Gasbürette, diese wieder mit *b* durch eine Bleikapillare verbunden.

Es absorbierten (reduziert auf 0° und 760 *mm*) bei 25° C.:

$$147 \cdot 6\, cm^3\ H_2O \ldots\ 7 \cdot 5\, cm^3\ NO,$$

daher ist die Löslichkeit

$$l_{25^0} = \frac{7\cdot 5}{147\cdot 6} = 0\cdot 0508125 = \text{ca. } \frac{1}{20},$$

was mit den Henry'schen Untersuchungen übereinstimmt.

Welche Unsicherheit bei diesen Bestimmungen herrscht, zeigen auch die verschiedenen Angaben über die Löslichkeit dieses Gases. So fand Davy

$$l = \frac{1}{10}$$

und Dalton

$$l = \frac{1}{27}.$$

Tatsächlich ist auch die von mir bestimmte Löslichkeit nur einem Grenzwerte genähert.

Ich gebe im folgenden die Versuchstabelle:

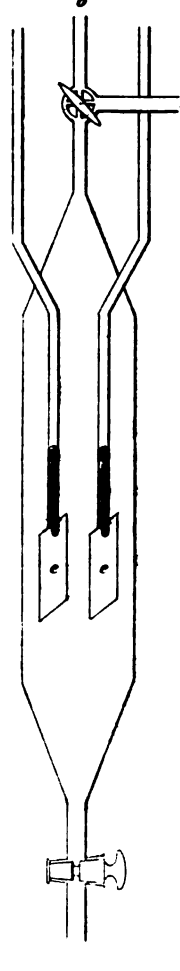


Fig. 8.

Tabelle V.

**Zunahme der spezifischen Leitfähigkeit während des Absorptionsversuches.**

| Tag | Stunde | Tageszeit | $10^5 \varkappa_{NO}$ | Reduz. Gasvolum in Kubikzentimeter |
|---|---|---|---|---|
| 6. III. | 2h 30m | nachm. | 0·008 | 0 |
| » | 3 | » | 4·763 | 4·2 |
| » | 3 30 | » | 6·072 | 4·8 |
| » | 4 | » | 6·265 | 5·9 |
| » | 4 30 | » | 6·635 | 6·3 |
| » | 5 | » | 6·745 | 6·6 |
| » | 6 | abends | 7·079 | 7·4 |
| » | 6 30 | » | 7·134 | 7·5 |
| » | 8 30 | » | 10·46 | 7·5 |
| » | 11 30 | nachts | 13·35 | — |
| 7. III. | 11 30 | vorm. | 15·75 | — |
| 8. III. | 11 30 | » | 19·37 | 7·8 |

absorbiert von 147·6 cm³ $H_2O$

Wie man aus der Tabelle V ersieht, ist außer der schon früher konstatierten Zunahme der Leitfähigkeit während des Versuches, die bei diesen Versuchsbedingungen — das Gas wird ja nicht durchgeleitet, sondern der Apparat von Zeit zu Zeit geschüttelt — nur langsamer vor sich geht, auch eine geringe Zunahme der Absorption nach Erreichung eines ziemlich konstanten Wertes wahrnehmbar. Jedoch stehen die Mengen in keinem Verhältnisse mit dem Anwachsen der Leitfähigkeit.

Lege ich die gefundene Löslichkeit einer Berechnung der molekularen Leitfähigkeit zu Grunde, so erhalte ich folgende Zahlenwerte:

Tabelle VI.

| | Molekularvolum in Kubikzentimeter | $10^5\,\varkappa_{NO}$ | $\mu_{NO}$ |
|---|---|---|---|
| Lösung I........ | 497.375 | 17·18 | 85·4 |
| Lösung II........ | 994.665 | 12·07 | 120·39 |
| Lösung IV........ | 1,990.000 | 10·13 | 201·7 |

Die Lösung von Stickoxyd in Wasser zeigt also weder das Verhalten einer starken, noch einer schwachen Säure. Es scheint nach alldem ein chemischer Vorgang in der Lösung vor sich zu gehen. Es könnte sich nun ein Hydrat des Stickoxyds in der Lösung bilden, was gleichbedeutend wäre mit der Bildung einer Säure, die aus

$$m\text{NO} + n\text{H}_2\text{O}$$

hervorgeht.

Wahrscheinlich ist die Annahme, daß sich an ein NO-Molekül ein OH-Ion, die selbst im reinsten Wasser vorhanden sind, anlagert und so salpetrige Säure, $HNO_2$, gebildet wird. Das H-Ion verbindet sich nun mit einem zweiten Molekül NO unter Verdoppelung zu untersalpetriger Säure $H_2N_2O_2$.

Der Vorgang entspräche dann folgender Reaktionsgleichung:

$$4\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2.$$

Da das Wasser nur schwach dissoziiert ist, würde diese Annahme auch das stete langsame Zunehmen der Leitfähigkeit in befriedigender Weise erklären.

---

Es erübrigt mir nun noch die angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. C. Pomeranz, dem ich auch die Anregung zu dieser Arbeit verdanke, für die Förderung, die er meinen Untersuchungen angedeihen ließ, meinen wärmsten Dank auszusprechen. An dieser Stelle will ich auch Herrn Dr. Leiser für seine Zuvorkommenheit bei der Überlassung seines Thermostaten danken.

---

# Über die Einwirkung von Diazomethan auf Aldehydsäuren und Aldehyde

von

**Hans Meyer.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juli 1905.)

Wie ich vor einiger Zeit mitgeteilt habe,[1] wird bei der Einwirkung von Diazomethan auf aromatische *o*-Carbonsäuren stets nur je ein Ester in quantitativer Ausbeute erhalten und zwar stets derjenige von den beiden möglichen Isomeren, welcher niedriger schmilzt und der auch aus dem Silbersalz entsteht.

Es erschien von Interesse, die gleiche Reaktion auch auf die Aldehydsäuren anzuwenden, weil die Alkylierungmethode mittels Diazomethan, soweit wir die Möglichkeit der Konstitutionsbestimmung für Substanzen, welche funktionelle Tautomerie zeigen, überhaupt anerkennen, das einzige Mittel bildet, in sicherer Weise von der Konstitution des Derivates (Esters) auf diejenige der Stammsubstanz zu schließen.

Besitzt z. B. ein bestimmter Opiansäureester die normale Struktur und wird bei der Einwirkung von Diazomethan auf die freie Säure ausschließlich dieser Ester gebildet, so dürfen wir schließen, daß der Opiansäure, wenigstens solange sie sich nicht im ionisierten Zustande befindet, die gleiche Konstitution, also die einer wahren Aldehydsäure zukommt.

Es wurden die Opiansäure selbst, die Brom- und die Nitroopiansäure in Untersuchung gezogen.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *25*, 1193 (1904).

Da es sich für die Darstellung der betreffenden Derivate als von Wichtigkeit erwies, die Mengen des anzuwendenden Diazomethans zu kennen, wurde folgendes

**Verfahren zur Gehaltsbestimmung von Diazomethanlösungen**

ermittelt.

Je 20 $cm^3$ der Diazomethanlösung wurden in eine Stöpselflasche gebracht und mit 20 $cm^3$ wässeriger, $^1/_{10}$ normaler Salzsäure geschüttelt. Innerhalb weniger Sekunden ist die Reaktion vollendet und alles Diazomethan ist in Chlormethyl verwandelt.

Man titriert nun mit $^1/_{10}$ n. Lauge unter Benutzung von Phenolphtalein als Indikator zurück.

Es verbrauchten so 20 $cm^3$ einer Diazomethanlösung 0·9, 0·92, 0·92, 0·94, 0·90, 0·93 $cm^3$ Salzsäure.

Für stärkere Lösungen wären natürlich die Mengenverhältnisse entsprechend zu ändern.

Diese Bestimmungsmethode des Diazomethans hat sich als genügend genau erwiesen.

## Opiansäure und Diazomethan.

Die Einwirkung der ätherischen Diazomethanlösung auf farblose, gepulverte Opiansäure ist eine sehr energische.

Verwendet man einen kleinen Überschuß an Diazomethan und läßt nach Beendigung der Stickstoffentwicklung die schwach gelb gefärbte Lösung in einer flachen Schale verdunsten, so hinterbleibt ein vollkommen farbloser Sirup, der nach dem Impfen mit einer Spur wahren Opiansäureesters vollkommen zu einem harten Kristallkuchen erstarrt.

8 *g* des so erhaltenen Produktes wurden fraktioniert kristallisiert und erwiesen sich als vollkommen reiner und einheitlicher *n*-Ester.

## Bromopiansäure und Diazomethan.

Wird die Lösung, welche nach Beendigung der Reaktion resultiert, in gleicher Weise, wie oben angegeben, abdunsten gelassen, so hinterbleibt ein farbloser Sirup, der nach längerem Stehen, namentlich bei wiederholtem Anreiben mit kleinen Mengen Methylalkohol, großenteils erstarrt.

Die Kristalle werden abgepreßt und wiederholt aus Benzol, worin sie leicht löslich sind, umkristallisiert, bis sie den konstanten Schmelzpunkt 105 bis 106° erreicht haben. Die Analyse zeigte, daß ein Methylester vorliegt.

0·248 *g* gaben 0·620 *g* Jodsilber

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{11}H_9O_5Br$ |
|---|---|---|
| $CH_3O$ ....... | 33·0 | 33·3 |

Es ist in der Literatur noch kein Bromopiansäuremethylester beschrieben, doch geben Bistrzycki und Fink[1] an, daß sie die Bromopiansäure ebenso wie die Nitroopiansäure esterifiziert und nur eine Reihe von Estern gefunden haben.

Ich habe zum Vergleiche mit dem oben beschriebenen, mittels Diazomethan erhaltenen Ester, auch noch durch Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure sowie mittels Thionylchlorid die Bromopiansäure esterifiziert.

Auf beide Arten erhielt ich einen bei 109 bis 110° schmelzenden, aus Methylalkohol oder Benzol in schönen Nadeln kristallisierenden Ester.

0·312 *g* gaben 0·785 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet |
|---|---|---|
| $CH_3O$ ....... | 33·2 | 33·3 |

Derselbe sah dem mittels Diazomethan erhaltenen Ester sehr ähnlich, ist aber trotz des ähnlichen Schmelzpunktes von demselben verschieden. Ein Gemisch gleicher Teile beider Ester schmilzt bei ungefähr 70°. Der höher schmelzende, als $\psi$-Ester anzusprechende ist etwas schwerer löslich als der isomere.

Mit Rücksicht auf die interessante Beobachtung von Wegscheider und Kusy, welche aus dem nitroopiansauren

---

[1] Berl. Ber. *31*, 924 (1898). Anm.

Silber in der Kälte den bis dahin vergeblich gesuchten wahren Ester erhalten konnten,[1] habe ich auch noch den Ester aus bromopiansaurem Silber und Jodmethyl, welchem trockenes, reines Aceton zugesetzt worden war, untersucht. Das bromopiansaure Silber reagiert schon bei Zimmertemperatur sofort mit Jodmethyl, und wenn man nach einigen Minuten filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert, erstarrt der Rückstand vollständig zu einer bei 100 bis 103° schmelzenden Kristallmasse, die nach einmaligem Umkristallisieren aus Benzol vollkommen reinen, bei 105 bis 106° schmelzenden wahren Ester ergibt.

Bistrzycki und Fink haben sich offenbar durch das ähnliche Aussehen und den ähnlichen Schmelzpunkt der beiden Ester verleiten lassen, dieselben für identisch zu halten.

Der Sirup, welcher bei der Darstellung des wahren Esters mittels Diazomethan erhalten wird, kann durch längeres Stehenlassen in Berührung mit schwach alkalischem Wasser schließlich vollständig zum Erstarren gebracht werden und besteht alsdann auch im wesentlichen aus wahrem Ester.

## Nitroopiansäure und Diazomethan.

Die Darstellung des wahren Nitroopiansäuremethylesters nach Wegscheider und Kusy[2] ist infolge der schlechten Ausbeuten (erhalten wurden 0·44 *g* aus 7 *g* Silbersalz) und wegen der langen Dauer der Umsetzung eine recht mühsame.

Auch mir gelang es nicht, durch Variation der Versuchsbedingungen, die Ausbeuten wesentlich zu verbessern.

Sehr bemerkenswert erscheint dabei, daß, während beim Stehenlassen der Ingredienzen bei Zimmertemperatur zwar langsam, aber ausschließlich der wahre Ester entsteht, nach meinen Versuchen bei wenig höherer Temperatur, beim Siedepunkte des Jodmethyls, rasch und ausschließlich der $\psi$-Ester sich bildet, auch wenn man zur Verhinderung von Nebenreaktionen Alkoholzusatz vermeidet und trockenes Silberoxyd oder Magnesia zufügt.

---

[1] Siehe hierüber auch weiter unten.

[2] Monatshefte für Chemie, *24*, 801 (1903).

Die Einwirkung von Diazomethan führt auch hier zum Ziele und man erhält aus dem ursprünglichen, gelbrot gefärbten, halbfesten Reaktionsprodukte durch Verreiben mit schwach sodahaltigem Wasser und nachheriges Umkristallisieren aus Benzol und Methylalkohol den Ester leicht rein in fast farblosen Nädelchen vom Schmelzpunkte 76 bis 78°.

0·234 *g* gaben 0·608 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet |
|---|---|---|
| $CH_3O$ ....... | 34·3 | 34·6 |

Während für die Darstellung des wahren Bromopiansäureesters die Silbersalzmethode die empfehlenswerteste ist, wird somit der Nitroopiansäureester am besten mittels Diazomethan erhalten.

Es erscheint mir durch vorstehende Versuche festgestellt, daß die Nitroopiansäure als solche, wie die anderen Aldehydsäuren, die normale Struktur besitzt, während sie, wie Wegscheider beweisen konnte, in wässeriger Lösung (und auch sonst, wo Ionenreaktionen in Frage kommen) in der $\psi$-Form reagiert.

Daß die Nitroopiansäure sich in dieser Richtung von den übrigen Säuren dieser Gruppe wesentlich unterscheidet, läßt sich übrigens leicht bei der Untersuchung der

**Einwirkung von Aldehydsäuren auf Congorot**

erkennen.

Wie Lobry de Bruyn gezeigt hat,[1] besitzen wir im Congorot ein Reagens, um die Konzentration der Wasserstoffionen zu messen, das, saurer als Lakmus, gegen schwache organische Säuren indifferent ist, aber von stärkeren Säuren mit zunehmender Acidität derselben immer intensiver bläulichgrün, violett und endlich blau gefärbt wird.

Während nun Opiansäure Congopapier selbst in verdünnteren Lösungen intensiv bläut, ist Nitroopiansäure selbst in gesättigten Lösungen vollkommen ohne Einwirkung.[2] Brom-

[1] Rec. *18*, 299 (1889).

[2] Man kann auf diese Art die Nitroopiansäure auf ihre Reinheit prüfen.

opiansäure scheint schwächer zu sein als Opiansäure, färbt aber auch blauviolett.

Die Einwirkung der Aldehyd- und Ketonsäuren auf Congorot wird noch näher studiert werden.

Wendet man bei der Darstellung des Brom- oder Nitroopiansäureesters einen großen Überschuß von Diazomethan an, so resultieren Sirupe, die nur sehr allmählich in die Ester übergehen. Es scheint also, als ob unser Reagens eine weitergehende Einwirkung auf diese Substanzen zeigen könne. Um in diese Verhältnisse näheren Einblick zu erlangen, habe ich einige Versuche über die

## Einwirkung von Diazomethan auf Aldehyde

ausgeführt, welche ein weiteres Experimentieren auf diesem Gebiete aussichtsreich erscheinen lassen. Es sei deshalb dieses Thema ausdrücklich vorbehalten.

Im folgenden seien einige der bereits ausgeführten einschlägigen Versuche mitgeteilt.

Auf Oenanthol und Benzaldehyd ist Diazomethan ohne sichtbare Einwirkung; dagegen reagiert es unter lebhafter Stickstoffentwicklung, die indeß doch viel weniger energisch und rasch verlaufend ist als diejenige bei der Berührung mit Säuren, mit den drei Nitrobenzaldehyden.

Orthonitrobenzaldehyd liefert dabei ein bräunlich gefärbtes Öl, das anscheinend unzersetzt destillierbar ist, aber noch nicht näher untersucht wurde.

Metanitrobenzaldehyd läßt zwei Substanzen, eine feste und eine flüssige entstehen. Der feste Körper, welcher sich gut aus Methylalkohol umkristallisieren läßt, bildet farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 76°. Er liefert ein orangegelbes Hydrazon vom Schmelzpunkt 127°. Eine Stickstoffbestimmung ergab 8·5% N.

Da das *m*-Nitroacetophenon ebenfalls bei 76° schmilzt und ein Hydrazon vom Schmelzpunkt 126° gibt,[1] lag es nahe,

---

[1] Bull. (3) 21, 596 (1899).

zu vermuten, daß das Diazomethan hier, wie so oft, den Diazofettsäureestern analog, nach der Gleichung

$$R.COH + N_2CH_2 = R.CO.CH_3 + N_2$$

reagiert habe, zumal das Produkt bei der Oxydation mittels Permanganat *m*-Nitrobenzoesäure ergab.

Es ist indes diese Substanz sicher kein Nitroacetophenon, da sie geruchlos ist und sich in kochender Kalilauge mit rotgelber Farbe löst.

*p*-Nitrobenzaldehyd. Dieser Aldehyd liefert zwei feste Derivate, deren Trennung mühsam ist. Die Schmelzpunkte wurden vorläufig bei 62 bis 65° und 84° gefunden. Der in größerer Menge entstehende, niedriger schmelzende Körper lieferte bei der Analyse auf die Formel $C_8H_7O_3N$ stimmende Werte für C, H und N. Bei der Oxydation entsteht *p*-Nitrobenzoesäure. Erhitzen mit Wasser im Rohre auf 150° bleibt ohne Einwirkung. Die Substanz löst sich in heißer Kalilauge mit anfangs rosenroter, dann gelber Farbe.

Es scheint, als ob die Reaktion des Diazomethans mit Aldehyden nicht bloß auf Nitroderivate beschränkt sei, da auch aus *p*-Chlorbenzaldehyd ein festes, hochschmelzendes Produkt erhalten wurde.

Ich hoffe, bald Näheres über diese Verbindungen mitteilen zu können.

---



# Über reziproke sterische Beeinflussungen

von

**Hans Meyer.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juli 1905.)

Während die Beeinflussung des chemischen Charakters von Atomen und Atomgruppen durch Ortho- und Para-, manchmal auch durch Metasubstituenten seit den klassischen Arbeiten Viktor Meyers nach den verschiedensten Richtungen hin studiert wird, hat man im allgemeinen den Einfluß, welchen die sterisch behinderte oder begünstigte Gruppe auf eben diese Substituenten ihrerseits ausübt, nicht in Betracht gezogen, wohl hauptsächlich deshalb, weil in den meisten Fällen die betreffenden Substituenten an sich wenig reaktiv sind oder die Umwandlungen, welche man mit ihnen vorzunehmen in der Lage ist, durch sterische Momente nicht oder nicht merklich alteriert werden.

Anscheinend hat nur Skraup[1] einen solchen Fall reziproker Beeinflussung näher untersucht, indem er zeigte, daß im α- und β-iso-Cinchonin die Hydroxyl- und die Vinylgruppe sich gegenseitig, und zwar derart beeinflussen, daß das Hydroxyl die Fähigkeit eingebüßt hat, sich verestern zu lassen, in ein Chlorid umwandelbar zu sein oder einen Carbaminsäureester zu geben,[2] während andrerseits die Additionsfähigkeit der Vinylgruppe für Halogenwasserstoffsäuren und Halogen großenteils oder vollständig verschwunden ist und die Oxy-

---

[1] Monatshefte für Chemie, *24*, 311 (1903).

[2] Auch Ketonreaktionen zeigen diese Isobasen nicht, ebensowenig die aus ihnen entstehenden Isocinchonicine.

dierbarkeit dieses Radikals durch Permanganat oder Chromsäure wesentlich herabgemindert ist.

Bei näherer Betrachtung der in Frage kommenden Substanzen lassen sich nun aber viele Fälle von derartiger oder ähnlicher reziproker Beeinflussung konstatieren, von denen im folgenden vorerst einige erläutert werden sollen. Das angedeutete Thema gedenke ich noch umfassender zu studieren.

## Konjugierte Atomgruppen.

Als konjugierte Atomgruppen sollen solche bezeichnet werden, bei welchen die sterische Beeinflussung sich in der Richtung geltend macht, daß zwei (gleichartige oder verschiedenartige) Gruppen wie eine einzige einheitliche Gruppe reagieren.

Ein typisches Beispiel hiefür bieten die Gruppierungen

*NH*$_2$ | *C* ... *N* und ... *C—NH*$_2$ ... *N*

der γ- und α-Aminopyridine.

Sowohl der Pyridinstickstoff als auch die Aminogruppe sind für sich allein imstande, unter Salzbildung ein Molekül Chlorwasserstoffsäure zu addieren.

Pyridinderivate, in welchen der tertiäre Stickstoff und die Aminogruppe in relativen Lagen sich befinden, wo sie einander nicht zu beeinflussen vermögen, sind dementsprechend imstande, zwei Moleküle Säure zu binden.

Es gehören hieher alle Aminopyridine der β-Reihe, wie das β-Aminopyridin

—$NH_2$ ... N

selbst,[1] das 3-Amino-4-Oxy-2.6-Dimethylpyridin:[2]

OH
H NH$_2$
H$_3$C CH$_3$
N

ferner das 5′-Methylaminocollidin:[3]

H NH
H —CH CH$_3$
CH$_3$
H$_3$C CH
N

sowie das Dimethylaminocollidin,[4] das Trimethylaminocollidin[4] und das 5′-Anilinocollidin.[3]

Hierher gehören endlich jene Aminochinoline, bei welchen die Aminogruppe sich im Benzolringe befindet,[5] wie das 6-Aminochinolin:[6]

NH$_2$
N

und das 5- (oder 8-) Aminoisochinolin:[7]

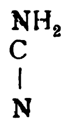
(NH$_2$)
N
NH$_2$.

---

[1] **Pollak**, Monatshefte für Chemie, *16*, 55 (1895).
[2] **Hall** u. **Collie**, Soc., *73*, 238 (1898).
[3] **Knudsen**, Berl. Ber., *28*, 1760 (1895).
[4] A. a. O., 1770.
[5] Das 3-Aminochinolin ist nicht bekannt.
[6] **Beilstein**, IV, 912.
[7] **Fortner**, Monatshefte für Chemie, *14*, 161 (1893).

Dagegen gibt es kein einziges Aminoderivat der $\alpha$- oder $\gamma$-Reihe, welches mehr als ein Molekül Säure zu binden vermöchte.

Gegen Mineralsäuren verhält sich also die Gruppe




der Ortho- und Paraaminopyridine gleichartig, und zwar wie eine einsäurige Base.

Sehr merkwürdig aber ist nun das Verhalten der Aminopyridincarbonsäuren. Wie ich vor einiger Zeit nachweisen konnte,[1] lassen sich im allgemeinen die Aminopyridincarbonsäuren ebenso wie die Pyridincarbonsäuren selbst und wie die Aminosäuren der aromatischen Reihe als einbasische Säuren glatt titrieren. Die $\gamma$-Aminopyridincarbonsäuren dagegen, wie die $\gamma$-Aminonikotinsäure

$NH_2$ —COOH
N

und die $\gamma$-Aminolutidinsäure

$NH_2$
HOOC —COOH
$CH_3$ $CH_3$
N

verhalten sich ähnlich wie Betaïne, indem sie nur einen Bruchteil des einem (respektive zwei) Karboxylen entsprechenden Quantums Alkali abzusättigen vermögen.[2]

Man kann sie daher in die Gruppe jener von mir[3] als Pseudobetaïne bezeichneten Substanzen einreihen, welche

---

[1] Monatshefte für Chemie, *21*, 935 (1900).

[2] Ebenda, *23*, 942 (1902).

[3] Ebenda, *25*, 490 (1904).

innere Salze eines Systems sind, in dem der Stickstoff noch eine an Wasserstoff gebundene Valenz besitzt:

Diäthylanthranilsäure γ-Aminonikotinsäure

und das trotzdem den Charakter einer Ammoniumbase besitzt.[1]

Von den beiden Typen Ortho- und Paraamidopyridin ist daher die letztere in Bezug auf »Basizität« stärker.

Analog ist das Verhalten der konjugierten Atomgruppen bei der Diazotierung gegenüber demjenigen, der nicht durch den Pyridinstickstoff beeinflußten Aminoverbindungen der β-Reihe. Während die letzteren sich glatt diazotieren und zu Azofarbstoffen kuppeln lassen, verhalten sich die α- und γ-Aminogruppen wie aliphatische, und zwar wie außerordentlich resistente aliphatische Reste. Es gelingt der Austausch der $NH_2$- in OH-Gruppen bei den Aminopyridinen selbst und bei den Aminopyridincarbonsäuren überhaupt nur unter Anwendung von konzentrierter Schwefelsäure; bloß die α-Aminopyridin-β-carbonsäure, bei welcher der basische Charakter der $NH_2$-Gruppe durch die Nachbarschaft des Carboxyls herabgemindert ist, läßt sich schon in verdünnt schwefelsaurer Lösung umsetzen, allein auch hier entsteht intermediär kein Diazokörper.

Somit wird in diesen konjugierten Atomgruppen eine reziproke sterische Beeinflussung erkennbar. Der Pyridinstickstoff wird zum ausschließlichen Träger der salzbildenden Kraft; in den γ-Aminopyridinen wird er so stark positiv, daß die γ-Aminopyridincarbonsäuren den Charakter von Pseudobetaïnen erlangen.

[1] Eine ausführlichere Mitteilung über Pseudobetaïne gedenke ich in kurzem vorzulegen.

Andrerseits wird die Aminogruppe ihres aromatischen Verhaltens beraubt. Die $NH_2$-Gruppen sind nicht diazotierbar und werden, wenn eine Reaktion mit salpetriger Säure erzwungen wird, ohne intermediäre Bildung von Diazokörpern in Pyridone verwandelt.

## Pyridone und Oxypyridincarbonsäuren.

Auch die Verbindungen vom Typus der α- und γ-Oxypyridine besitzen konjugierte Atomgruppen.

Während aber in der Stickstoff-Aminogruppe die Eigenschaften beider Bestandteile gleichartig sind, so daß, gleichgültig welche der beiden Teilgruppen in Funktion tritt, dieselbe mit verstärkter Energie begabt erscheint, sind hier Hydroxyl und Stickstoff, beziehungsweise, wenn man das Vorliegen funktioneller Tautomerie anerkennt, Carboxyl- und Imidgruppe verschiedenartig und entgegengesetzt wirkend anzunehmen.

Infolgedessen zeigen weder Hydroxyl, beziehungsweise Carbonyl noch Stickstoff, beziehungsweise Imidgruppe in den Pyridonen die für diese Gruppen sonst typischen Reaktionen in gewohnter Weise.

Die β-Oxypyridine dagegen sind nicht sterisch beeinflußt und reagieren daher normal.

Was zunächst das Verhalten der Hydroxylgruppe anbelangt, so ist es schon lange bekannt, daß die α-Pyridone nicht acetylierbar sind. Auch die γ-Pyridone zeigen oftmals keine Acetylierbarkeit, und wo die Acetylderivate darstellbar sind, sind sie äußerst unbeständig, z. B. schon durch Wasser zerlegbar.

Es bietet natürlich keinen Vorteil anzunehmen, daß die Pyridone gegen Acetylierungsmittel in der tautomeren Form reagieren, denn auch die Imidgruppe müßte sich in gleicher Weise durch Acylierungsmittel nachweisen lassen.

Es sind auch keine Nitrosoderivate der Pyridone darstellbar.

Wie Goldschmidt und Meißler gefunden haben,[1] reagieren die α- und γ-Pyridone auch nicht in normaler Weise

[1] Berl. Ber. *23,* 272 (1890).

mit Phenylisocyanat; erst bei hoher Temperatur tritt Einwirkung, aber nicht Addition, sondern Kondensation unter Zerfall des Isocyanats und Wasserabspaltung ein.

Die Fähigkeit des Stickstoffes, salzbildend aufzutreten, ist andrerseits ebenfalls wesentlich abgeschwächt.

Schließlich sei an die Beobachtung von Claus erinnert,[1] daß das Carbostyril weder vom Stickstoff noch vom Hydroxyl ausgehende Orientierung von eintretendem Brom erkennen läßt, welche den mit anderen hydroxyl- respektive stickstoffhaltigen Körpern analoger Konstitution gewonnenen Erfahrungen entspräche.

Es verhält sich das Carbostyril so, als ob die konjugierte Gruppe überhaupt nicht vorhanden wäre.

Eine weitere einschlägige Tatsache wird in der folgenden Mitteilung bei Besprechung der Komenaminsäure erörtert werden.

Will man die Verstärkung der Positivität in den Aminopyridinen veranschaulichen, so kann man sie, in Anlehnung an Baeyer, mit Formeln, wie

*NH*$_2$ —CO H—*N*—O oder —*NH*$_2$ *N*

ausstatten und die Bestandteile der konjugierten Gruppe durch liegende Schrift hervorheben. Für die Andeutung der reziproken Abschwächung der Eigenschaften bei den Pyridonen könnte man die Formulierung

*OH* *N* und —*OH* *N*

anwenden.

---

[1] Journal für prakt. Chemie, *53*, 325 (1896).

Das Wesen der Erscheinungen wird aber natürlich durch derlei Zeichensprache nicht im mindesten enthüllt und man kann nur den in jüngster Zeit wiederholt gezogenen Schluß rekapitulieren, daß die derzeit herrschenden Anschauungen über Valenz nicht ausreichen, die Gesamtheit der Beobachtungen zu erklären.

---

# Über die Einwirkung von Diazomethan auf Pyridone und Oxypyridincarbonsäuren

von

**Hans Meyer.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juli 1905.)

Wie in der vorhergehenden Mitteilung auseinandergesetzt wurde, bedingen die reziproken Beeinflussungen von Stickstoff und Hydroxyl eine stark verminderte Reaktionsfähigkeit der Stickstoff-Hydroxylgruppe in den $\alpha$- und $\gamma$-Pyridonen.

Die Pyridone besitzen infolgedessen als solche keine bestimmte Konstitution, denn man kann doch nicht das Vorhandensein einer phenolischen Hydroxyl-, respektive einer Imid- oder einer Carbonylgruppe in einer Substanz annehmen, wenn diese Substanz die für die erwähnten Radikale typischen Reaktionen nicht zeigt.

Man wird vielmehr, ähnlich wie dies Hantzsch[1] und Werner für die Ammoniumsalze annehmen, für den Wasserstoff der Stickstoff-Hydroxylgruppe nicht eine Bindung durch eine Stickstoff- oder Sauerstoffvalenz, sondern eine extraradikale Stellung in der Bindungssphäre beider Atome anzunehmen haben; eine Anschauung, die bis zu einem gewissen Grade den von Claus[2] geäußerten Theorien über die Konstitution des Carbostyrils sich nähert.

Über die Zahl und Art der Valenzen, welche den Rest der Stickstoff-Hydroxylgruppe zusammenhalten, vermag man

---

[1] Zuletzt Berl. Ber., *38*, 2162 (1905).

[2] Journal für prakt. Chemie, *51*, 338 (1895); *53*, 325 (1896).

ebensowenig Bestimmtes auszusagen wie über die entsprechenden Verhältnisse beim Stickoxyd oder dergleichen Verbindungen.

Wird das Wasserstoffatom der Stickstoff-Hydroxylgruppe substituiert, so kann das entstehende Derivat je nach dem Charakter des Substituenten entweder eine ausgesprochene Affinität zum Stickstoff oder zum Sauerstoff besitzen und dementsprechend, z. B. zur Entstehung von Sauerstoff- oder Stickstoffäther, Veranlassung geben. Ist keine überwiegende Affinität zu einem der beiden Atome vorhanden, so kann entweder die Substitution vollständig ausbleiben oder ein Gemisch beider möglicher Derivate entstehen.

Bei einem bestimmten Substituenten, z. B. Methyl, wird sich der Grad der Affinität zum N-, respektive O-Atome durch die anderweitige Substitution des Pyridinkernes modifizieren lassen. Wie sehr dies der Fall ist, sollen die nachfolgenden Versuche zeigen.

## Einwirkung von Diazomethan auf Pyridone.

Von allen Reagentien ist, wie ich schon wiederholt ausgeführt habe,[1] das Diazomethan bei außerordentlicher Energie der Einwirkung das in Bezug auf die Gefahr von Umlagerungen unschädlichste.

Wir können also annehmen, daß ein durch Diazomethan entstehendes Produkt in seiner Konstitution der Stammsubstanz am nächsten steht, wenn es nicht, wie das im allgemeinen zutrifft, ganz dieselbe Konstitution hat.

α-Pyridon. Diese Substanz ist bereits von Pechmann[2] untersucht worden; das Pyridon wird langsam angegriffen und liefert neben unveränderter Ausgangssubstanz ausschließlich α-Methoxypyridin.

β-Oxypyridin. Im Gegensatz zu den Pyridonen ist diese Substanz als wahres Hydroxylderivat zu betrachten.

Das gepulverte Präparat wurde mit überschüssiger ätherischer Diazomethanlösung übergossen. Es trat lebhafte Gas-

[1] Monatshefte für Chemie, *25*, 1193 (1904) und die zweitvorhergehende Mitteilung.

[2] Berl. Ber. *28*, 1624 (1895).

entwicklung ein und das farblose Pulver verwandelte sich, ohne daß Lösung eintrat, in ein gelblich gefärbtes Öl. Nach 24 Stunden wurde der Äther, welcher noch Diazomethan enthielt, abgedampft. Das zurückbleibende Öl besaß einen dem des Pyridins ähnlichen Geruch, war mit Wasser mischbar und färbte sich an der Luft rasch dunkler. Es konnte auch beim Abkühlen durch ein Gemisch von fester Kohlensäure und Aceton nicht zum kristallinischen Erstarren gebracht werden.

Beim Erhitzen ist das Öl anscheinend nahezu unzersetzt flüchtig. Ein Teil der wässerigen Lösung wurde mit Quecksilberchloridlösung versetzt und der ausfallende voluminöse Niederschlag aus etwas Salzsäure haltendem Wasser umkristallisiert. Die so erhaltenen feinen, anfangs farblosen Nadeln schmolzen bei 110°.

Die getrocknete Substanz (0·2367 *g*) gab beim Glühen mit Kalk 0·1307 *g* Quecksilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet |
|---|---|---|
| Hg.......... | 55·2 | 54·5 |

Methoxylgehalt wurde qualitativ nachgewiesen.

Das Salz ist in reinem Wasser äußerst schwer, in salzsäurehaltigem leicht löslich.

Die Lösung wurde mit Schwefelwasserstoff behandelt und das so erhaltene zerfließliche Chlorhydrat mit Platinchlorwasserstoffsäure gefällt. Aus salzsäurehaltigem Wasser umkristallisiert, schmolz die Verbindung bei 182°. Gelbrote Kristalle ziemlich schwer in Wasser löslich. Derselbe Körper wurde aus dem entquecksilberten Filtrat von der Fällung mit Sublimat erhalten.

Wie zu erwarten, entsteht aus dem β-Oxypyridin ausschließlich der Sauerstoffäther

$—OCH_3$

N

γ-Pyridon. Das wasserfreie Pyridon gab bei analoger Behandlung mit Diazomethan ein gelbliches, mit Wasser mischbares Öl. Die wässerige Lösung wurde mit Sublimatlösung gefällt und der weiße Niederschlag nach dem Waschen mit viel siedendem Wasser umkristallisiert. Die farblosen Nadeln, welche sich beim Erkalten ausschieden, schmolzen bei 191°.

0·3156 *g* der bei 100° ohne Gewichtsverlust getrockneten Substanz gaben 0·172 *g* Hg.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet |
|---|---|---|
| Hg.......... | 54·7 | 54·5 |

Methoxylgehalt wurde qualitativ nachgewiesen.

Das Filtrat wurde mit Schwefelwasserstoff behandelt, filtriert und eingedampft. Es hinterblieb eine farblose Kristallmasse, sehr leicht löslich in Wasser, aber nicht hygroskopisch. Schmelzpunkt gegen 70°. Mit Silberoxyd wurde daraus ein farbloser, sich rasch bräunender Sirup erhalten, der im Vakuum langsam kristallisierte. Sehr hygroskopisch, im Gegensatz zu dem nach Pyridin riechenden, ursprünglichen Produkt geruchlos.

Mit Platinchlorwasserstoffsäure und Salzsäure fielen aus der wässerigen konzentrierten Lösung langsam schöne große Kristalle aus, welche bei 188° unter Zersetzung schmolzen.

Nach freundlicher Mitteilung von Herrn Prof. Dr. Pelikan sind die Kristalle triklin und zeigen ungefähr die Winkelwerte, welche Zepharovich[1] für das Platindoppelsalz des *n*-Methyl-γ-Pyridons gefunden hat.

Daß tatsächlich dieser Körper vorliegt, wurde noch weiter durch Vergleich seiner Eigenschaften mit denen des von Lieben und Haitinger[2] beschriebenen Methoxypyridins untersucht und dieselben in vollständigem Einklange gefunden.

Außerdem wurde eine Methylbestimmung nach Herzig-Meyer bei dem oben erwähnten Chlormethylat vorgenommen.

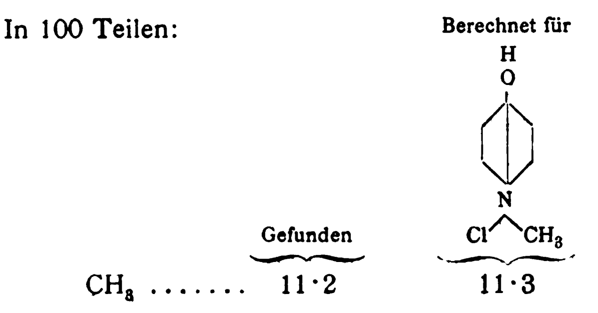
---

[1] Monatshefte für Chemie, *6*, 309 (1885).

[2] A. a. O., 310. Haitinger und Lieben fanden für dieses Salz den Schmelzpunkt gegen 176°.

0·416 *g* ergaben bei 260 bis 280° 0·730 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:



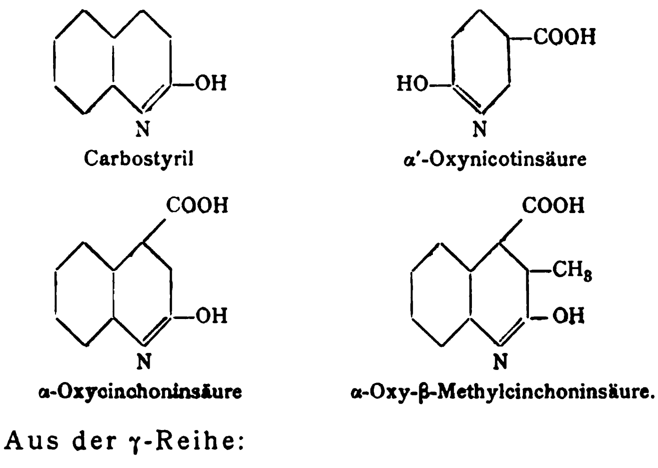

| | Gefunden | Berechnet für |
|---|---|---|
| $CH_3$ ....... | 11·2 | 11·3 |

Somit ist nachgewiesen, daß bei der Einwirkung von Diazomethan auf γ-Pyridon beide Ätherarten entstehen; was die Ausbeute anbelangt, so scheint etwas mehr als die Hälfte an *n*-Methylderivat zu entstehen.

## Einfluß weiterer Substituenten.

Es wurden folgende substituierte Pyridone untersucht:

Aus der α-Reihe:




Carbostyril — α'-Oxynicotinsäure

α-Oxycinchoninsäure — α-Oxy-β-Methylcinchoninsäure.

Aus der γ-Reihe:

OH, HOOC, COOH, N — Chelidamsäure

OH, OH, HOOC, N — Komenaminsäure.

Die Resultate der Untersuchung seien gleich hier vorweg angeführt.

1. α-Reihe. Substitution des Pyridinringes durch den Benzolrest (Carbostyril) hat keinen qualitativen Einfluß, indem nur Sauerstoffäther entsteht; nur ist die Reaktion überhaupt schwächer.

Carboxyl in Parastellung ist ohne Einfluß, die Carboxymethylgruppe dagegen schwächt den sauren Charakter des Hydroxyls, so daß aus dem α'-Oxynicotinsäureester mittels Diazomethan nahezu ausschließlich *n*-Methylderivat entsteht, während beim direkten Alkylieren der Oxynicotinsäure, wobei also ein Teil des Hydroxyls noch vor dem Absättigen der Carboxylgruppe zur Reaktion gelangen kann, reichliche Mengen von Sauerstoffäther entstehen. Die Reaktion ist in beiden Fällen sehr energisch.

Substitution durch den Benzolrest und γ-Carboxyl hat starke Abschwächung der Reaktion zur Folge. Es entsteht, einerlei ob man von der freien Oxycinchoninsäure oder vom Ester ausgeht, ein wesentlich aus Sauerstoffäther bestehendes Produkt in geringer Menge.

Wird endlich auch das letzte Wasserstoffatom des Pyridonringes durch Methyl substituiert, so erfolgt überhaupt keine Einwirkung mehr. Dies wird wohl in erster Linie durch die positivierende Wirkung der $CH_3$-Gruppe auf das Hydroxyl bedingt; doch ist nicht zu vergessen, daß, wie Herzig und Wenzel[1] gefunden haben, Eintritt von Methyl in den Kern überhaupt die Reaktionsfähigkeit von Phenolen gegen Diazomethan herabsetzt.

2. γ-Reihe. In beiden untersuchten Fällen, in der zum Stickstoff diorthosubstituierten Chelidonsäure und in der sowohl zum Hydroxyl als auch zum Stickstoff einseitig orthosubstituierten Komenaminsäure, konnte keine weitere Einwirkung des Diazomethans über die Diester-, respektive Ätheresterbildung hinaus konstatiert werden. Es müssen noch weitere Fälle von γ-Pyridonen zur Untersuchung gelangen, ehe man über die hier waltenden Umstände Klarheit gewinnen kann.

[1] Monatshefte für Chemie, *23*, 82 (1902).

Zusammenfassend kann man indes bereits jetzt sagen, daß die Reaktionsfähigkeit der Stickstoffhydroxylgruppe soweit herabgesetzt ist, daß sterische Beeinflussungen, die auf Gruppen mit intakter Affinität nicht oder nur wenig einwirken, hier entweder das Ausbleiben einer Umsetzung überhaupt oder eine vollkommene Gleichgewichtsverschiebung veranlassen können.

Nun die experimentellen Daten über die Einwirkung des Diazomethans auf die verschiedenen substituierten Pyridone.

## Carbostyril.

Beim Übergießen des fein gepulverten Präparates mit der ätherischen Diazomethanlösung tritt anscheinend gar keine Reaktion ein. Das Carbostyril geht langsam in Lösung, ohne daß Gasblasen entweichen. Nach 48 Stunden wurde der Äther abdestilliert und der halbfeste Rückstand direkt qualitativ auf Methoxyl- und *n*-Methylgehalt untersucht. Es wurde reichlich Methoxyl, aber kein an den Stickstoff gebundenes Methyl nachgewiesen.

Das Produkt wurde nun mit Wasserdampf behandelt, mit Äther aufgenommen und destilliert. Soweit die geringe Substanzmenge es erkennen ließ, stimmt der Siedepunkt mit dem von Friedländer und Ostermaier[1] für das Methylcarbostyril angegebenen (Siedepunkt 245 bis 255°).

Den gleichen Körper konnte ich aus Carbostyril mittels Dimethylsulfat erhalten. Er besitzt einen angenehmen, nach Orangenblüten (nicht nach Orangen, wie Friedländer und Ostermaier angeben) erinnernden Geruch.

0·218 *g* gaben 0·3237 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet |
|---|---|---|
| $CH_3O$........ | 19·6 | 19·5 |

Außer dem Methylcarbostyril konnte nur noch unverändertes Carbostyril aufgefunden werden.

---

[1] Berl. Ber., *15*. 336 (1882).

## α'-Oxynicotinsäure.

Bereits gelegentlich meiner Untersuchung über Esterbildung und Betaïne[1] hatte ich die Einwirkung von Jodmethyl auf eine wässerige alkalische Lösung der α'-Oxynicotinsäure studiert, aber die Resultate nicht publiziert.

Beim Behandeln in der a. a. O. beschriebenen Weise geht die Säure zwar langsam, aber vollständig in ein stickstoffalkyliertes Produkt über, das nach 40stündigem Kochen durch Übersättigen mit Salzsäure gefällt und wiederholt aus wenig siedendem Wasser unter Zusatz von etwas schwefeliger Säure umkristallisiert wird. Man erhält so schöne lange Kristallnadeln vom Schmelzpunkt 238 bis 239°, die leicht in heißem, schwer in kaltem Wasser löslich sind.

0·2138 *g* gaben nach Herzig-Meyer 0·3220 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet |
|---|---|---|
| $CH_3$ ......... | 9·6 | 9·8 |

Die Substanz ist identisch mit der von Pechmann und Welsh[2] aufgefundenen, fälschlich im Beilstein (IV, 153) als *p*-Methoxylnicotinsäure bezeichneten. Nach Beilstein verbindet sich dieser Körper kaum mit Basen. Diese Angabe ist indessen unrichtig, es soll statt »Basen« »Säuren« heißen.

0·224 *g* verbrauchten zur Neutralisation 14·8 *cm*³ $^1/_{10}$ normale KOH.

| | Gefunden | Berechnet für $C_7H_7O_3N$ |
|---|---|---|
| Molekulargewicht ....... | 152 | 153 |

Es ist also die Säure

—COOH
O=
N
$CH_3$

[1] Monatshefte für Chemie, *24*, 195 (1903).

[2] Berl. Ber., *17*, 2394 (1884).

glatt titrierbar. Dieser Befund erschien mir seinerzeit äußerst merkwürdig, da ja alle bis dahin untersuchten Pyridincarbonsäuren, welche *n*-methylierte Derivate geliefert hatten, in Körper von neutraler Reaktion, Betaïne, übergegangen waren, dementsprechend für das Oxynicotinsäurederivat ein der Formel

HO— —CO
N——O
$CH_3$

entsprechendes Verhalten vorausgesetzt werden konnte.

Es ist diese merkwürdige Tatsache so zu erklären, daß das Carbonyl abschwächend auf den basischen Charakter der Methylimidgruppe wirkt. Bei Durchsicht der Literatur habe ich denn auch gefunden, daß nach Haitinger und Lieben auch die *n*-Methylchelidamsäure

O
‖
HOOC —COOH
N
$CH_3$

sich als zweibasische Säure titrieren läßt.[1]

Die *n*-Methyl-$\alpha'$-Ketonicotinsäure läßt sich nach allen üblichen Methoden esterifizieren, am bequemsten mittels Diazomethan. Es tritt sofort lebhafte Einwirkung ein und noch bevor vollständige Lösung der Säure erfolgt ist, kristallisieren schöne Nadeln des Esters aus. Der letztere ist in Äther sehr schwer, in Alkohol sehr leicht, in kaltem Wasser sehr schwer, in heißem leicht löslich. Aus Wasser wird er in langen glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 139° erhalten.

[1] Monatshefte für Chemie, *6*, 293 (1885).

0·3100 *g* gaben bei der Methoxylbestimmung 0·4345 *g* Jodsilber, bei der Methylimidbestimmung 0·4162 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet |
|---|---|---|
| $CH_3O$ ......... | 18·6 | 18·6 |
| $CH_3$ ......... | 8·6 | 9·0 |

Läßt man nun auf freie α'-Oxynicotinsäure Diazomethan einwirken, so entsteht unter lebhafter Reaktion ein Gemisch zweier Substanzen, aus welchem durch mühseliges Fraktionieren aus Äther eine Partie isoliert werden konnte, die sich als *n*-Methyl-α'-Ketonicotinsäureester erwies. Auf Grund der (erst später gemachten) Beobachtung, daß dieser Ester sich ohne Zersetzung mit Wasser kochen läßt, gelang nunmehr auch die Isolierung des zweiten, in kochendem Wasser unlöslichen Bestandteils, der nach der Analyse — wenn auch nicht ganz reinen — α'-Methoxynicotinsäureester

—$COOCH_3$

$CH_3O$—

N

darstellt.

Derselbe bildet weiche, bei 122° schmelzende[1] Nadeln, die ganz ähnlichen Geruch zeigen wie der analog konstituierte Anissäureester.

0·1220 *g* gaben 0·337 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

| | Berechnet | Gefunden |
|---|---|---|
| $CH_3O$ ......... | 37·1 | 36·5 |

Um das relative Verhältnis, in welchem die beiden Isomeren sich in dem Rohprodukt vorfinden, zu bestimmen, wurde ein Teil des bei 100° im Luftstrom getrockneten

[1] Vielleicht liegt der Schmelzpunkt der ganz reinen Substanz noch etwas höher.

Rohproduktes analysiert. 0·3588 *g* gaben 0·628 *g* Jodsilber, entsprechend 23·1% $CH_3O$. Daraus läßt sich ein Gehalt des Gemisches von 11·5% Sauerstoffäther und 88·5% Stickstoffäther berechnen.

Wird dagegen der bereits früher[1] beschriebene α'-Oxynicotinsäuremethylester vom Schmelzpunkt 164° mit ätherischer Diazomethanlösung behandelt, so entsteht ein bis auf eine geringe Trübung in Wasser lösliches Produkt, das nur schwach den Geruch des Sauerstoffäthers zeigt und nach einmaligem Umkristallisieren reinen *n*-Methyl-α'-Ketonikotinsäureester bildet. Das Isomere entsteht also nur in Spuren.

### α-Oxycinchoninsäure.

Die Säure wurde nach der eleganten Methode von Camps[2] durch Umlagerung von Acetylisatin mittels Natronlauge dargestellt.

α-Oxycinchoninsäuremethylester. Derselbe wurde sowohl mittels Thionylchlorid als auch mit Schwefelsäure und Alkohol erhalten. Gießt man nach Beendigung der Reaktion in sodahaltiges Wasser, so entsteht eine voluminöse Fällung. Aus Methyl- oder Äthylalkohol, worin er schwer löslich ist, kristallisiert der Ester in schönen Nadeln, die den hohen Schmelzpunkt 242° besitzen.

0·1521 *g* gaben 0·1713 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet |
|---|---|---|
| $CH_3O$........ | 14·9 | 15·2 |

Der Ester sublimiert bei 240 bis 250° in glänzenden farblosen Nadeln und ist anscheinend unzersetzt destillierbar. Er ist unlöslich in Soda, leicht löslich in Lauge.

Derselbe Ester entsteht in lebhafter Reaktion aus der Säure mit ätherischer Diazomethanlösung, aus welcher er in schönen Nadeln kristallisiert, die fast unlöslich in Äther sind.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *22*, 440 (1901).

[2] Arch., *237*, 687 (1899).

Das ätherische Filtrat wurde eingedampft und der restierende Sirup, aus welchem sich nach längerem Stehen minimale Mengen des Esters abschieden, mit etwas Methylalkohol angerührt, filtriert und durch Zusatz von wenig Wasser und energisches Reiben das Produkt zum Auskristallisieren gebracht und nochmals aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Es wurden so gegen 120° schmelzende Nädelchen erhalten, welche nach Orangeblüten riechen und nahezu den für den Ätherester



berechneten Methoxylgehalt besitzen. Methyl am Stickstoff besitzt diese Substanz, von welcher infolge der schlechten Ausbeute zur vollständigen Reinigung nicht genügende Mengen vorlagen, nicht.

0·2110 *g* gaben 0·4396 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet |
|---|---|---|
| $CH_3O$........ | 27·5 | 28·6 |

Dieselbe Substanz wurde auch in sehr geringer Menge bei der Einwirkung von Diazomethan auf den α-Oxycinchoninsäureester erhalten.

### α-Oxy-β-Methylcinchoninsäure.



Nimmt man an Stelle von Essigsäureanhydrid bei der Camps'schen Synthese Propionsäureanhydrid, so erhält man, wenn man folgendermaßen vorgeht, die genannte, bisher noch nicht dargestellte Säure.

Durch kurzes Kochen am Rückflußkühler wird Isatin mit seinem doppelten Gewichte Propionsäureanhydrid zur Reaktion gebracht. Die nach dem Erkalten ausgeschiedene Kristallmasse wird zerrieben, abgesaugt, mit Methylalkohol gewaschen und bildet dann ein hellgelbes Kristallmehl, das zur Weiterverarbeitung genügend rein ist. Man kann das Propionylisatin durch Umkristallisieren aus Alkohol reinigen; es schmilzt, ebenso wie das Acetylisatin, bei 141°.

Je 10 *g* Propionylisatin wurden mit 350 $cm^3$ zweiprozentiger Natronlauge eine Stunde lang am Rückflußkühler gekocht, die siedende Lösung ziemlich stark mit Salzsäure übersättigt und einige Stunden stehen gelassen. Die ausgefallenen rötlichgelben Kristallblättchen wurden nach dem Absaugen und Waschen mehrmals am Rückflußkühler mit Aceton ausgekocht, um Reste von Isatin zu entfernen und endlich unter Zusatz von Tierkohle aus Wasser umkristallisiert. Farblose Kriställchen vom Schmelzpunkt 315 bis 317°. Beim Trocknen im Toluolbade wird ein Molekül Kristallwasser abgegeben.

0·4210 *g* verloren 0·0526 *g* an Gewicht und verbrauchten hierauf zur Neutralisation 18·1 $cm^3$ $^1/_{10}$ normale Kalilauge.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet |
|---|---|---|
| $H_2O$ .............. | 8·0 | 8·1 |

| | Gefunden | Berechnet |
|---|---|---|
| Molekulargewicht ... | 202 | 203 |

### α-Oxy-β-Methylcinchoninsäuremethylester

wurde sowohl mittels Thionylchlorid als auch mittels Diazomethan erhalten. Aus Methylalkohol umkristallisiert, bildet er feine, lange Nadeln vom Schmelzpunkt 174 bis 175°. Er ist schwer löslich in Äther und färbt sich, wenn er nicht ganz rein ist, beim Aufbewahren rötlich.

0·1101 *g* gaben 0·1133 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet |
|---|---|---|
| $CH_3O$ ....... | 13·6 | 14·3 |

Dieser Ester, ebenso wie die freie Säure, wurden längere Zeit mit überschüssiger Diazomethanlösung stehen gelassen. Es war keine Reaktion eingetreten, das zur Trockne gedampfte Filtrat vom unveränderten, respektive ausgeschiedenen Ester ergab geringe Mengen von Kristallen, die, aus Methylalkohol gereinigt, bei 169° schmolzen und die unveränderte Methoxylzahl lieferten.

0·1338 *g* gaben 0·1439 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet |
|---|---|---|
| $CH_3O$ ....... | 14·2 | 14·3 |

## Chelidamsäure.

Die energische Einwirkung des Diazomethans führt ausschließlich zum Dimethylester, welcher schöne, lange, in Äther schwer lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 125° bildet.

0·3005 g gaben 0·662 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_5H_2N(OH)(COOCH_3)_2$ (OH; $H_3COOC$, $COOCH_3$; N) |
|---|---|---|
| $CH_3O$ ....... | 29·1 | 29·4 |

Im Gegensatz zum Diäthylester [1] ist dieser Körper kristallwasserfrei.

## Komenaminsäure.

Zur Darstellung dieser Säure muß man von der Mekonsäure ausgehen. Die Vorschriften zur Umwandlung dieser Säure in Komensäure und zur Darstellung der Dioxypikolin-

[1] Hans Meyer, Monatshefte für Chemie, *24*, 204 (1903).

säure daraus[1] sind wenig genau, weshalb eine eingehendere Vorschrift erwünscht sein dürfte.

Darstellung von Komensäure aus Mekonsäure. 50 *g* reine Mekonsäure werden mit 100 $cm^3$ reiner Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1·19 und 100 $cm^3$ Wasser am Rückflußkühler gekocht. Innerhalb 20 bis 25 Minuten geht unter Kohlensäureentwicklung alles in Lösung und die Flüssigkeit färbt sich rötlichgelb. Die klare Lösung, welche noch weiter Kohlensäure entwickelt, wird weiter gekocht. Sie bleibt 10 bis 15 Minuten lang klar, dann fängt sie an sich zu trüben und läßt allmählich immer wachsende Mengen eines schweren weißen Niederschlages ausfallen. Man kocht trotz des Stoßens noch 20 Minuten lang weiter und gießt dann in ein Becherglas, welches 200 $cm^3$ Wasser enthält. Nach dem Erkalten wird die nahezu reine Komensäure abgesaugt und gewaschen.

Zur Überführung in Komenaminsäure wird die Komensäure mit einem großen Überschuß an konzentriertem Ammoniak gekocht und das überdestillierende Ammoniakwasser immer wieder in den Kolben zurückgegossen. Nach achtstündigem Kochen vertreibt man das Ammoniak, verdünnt die dunkle Lösung und kocht mit eisenfreier Tierkohle, bis die Lösung nur mehr gelblich gefärbt ist, filtriert, säuert mit nicht zu viel Salzsäure an und läßt 24 Stunden stehen. Die ausgeschiedenen Blättchen werden noch mehrmals unter Benutzung von Tierkohle aus siedendem Wasser umkristallisiert. Man erhält so die Komenaminsäure in farblosen, kristallwasserhaltigen, glänzenden Blättchen. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 262°.

Konstitution der Komenaminsäure. Die allgemein angenommene Formel für die Komenaminsäure ist die einer β-γ-Dioxypikolinsäure:

OH
—OH
—COOH.
N

[1] Ost, Journal für prakt. Chemie, *27*, 274 (1883).

Diese Konstitution wurde folgendermaßen erschlossen: Die Formel der Mekonsäure steht fest, dagegen sind für die Komensäure die beiden Formeln:

O C —OH —COOH O und HO O C —COOH O

möglich, von denen die erstere aus folgendem Grunde akzeptiert wird. Die Komenaminsäure, welche infolge ihrer Bildungsweise als

OH —OH —COOH N oder HO OH —COOH N

formuliert werden muß, gibt bei der Oxydation eine Trioxypikolinsäure, welche durch Kohlensäureabspaltung in ein Trioxypyridin, die sogenannte Pyromekazonsäure, übergeführt wird. Diese, welche also nur eine der Formeln

| I | II | | III |
|---|---|---|---|
| OH —OH —OH N | OH HO— —OH N | oder | OH —OH HO N |

besitzen kann, wird durch Oxydationsmittel in ein Chinon, das Pyromekazon, verwandelt, dem man daher die Formel

OH O O N

zuerteilt. Damit wäre auch für die Komenaminsäure die Formel

OH
—OH
—COOH
N

bewiesen. Gegen letztere Formel läßt sich nun mancherlei einwenden, vor allem die große Beständigkeit der erst über 260° sich zersetzenden Substanz. Aber auch gegen die Formel III der Pyromekazonsäure, zu Gunsten von Formel I, sind gewichtige Gründe von Peratoner[1] geltend gemacht worden. Bewiesen aber endlich wird die Formel als eines Orthochinons:

OH
=O
=O
N

für das Pyromekazon durch die Publikation von Lapworth und Collie[2] über das Trioxypikolin, dessen Konstitution aus der Bildungsweise aus 5-Amino-2-Methyldipyridindiol-(4,6) folgt:

CO
HC CH-OH
$CH_3C$ CO
NH

und das bis ins Detail dieselben Reaktionen zeigt, wenn es mit Oxydationsmitteln behandelt wird, wie die Pyromekazonsäure (tiefblaue Färbung mit Barytwasser, Absorption von Sauerstoff durch die alkalische Lösung etc.).

---

[1] Atti R. Acad. dei Lincei (5), *11*, I, 327 (1902).
[2] Soc., *71*, 843 (1897).

Es ist infolgedessen die Konstitution der Pyromekazonsäure als des 2-3-4-Trioxypyridins, der Komenaminsäure als der β'-γ'Dioxypikolinsäure und der Komensäure als 3-4-Oxy-γ-Pyron-6-Carbonsäure erwiesen.

Komenaminsäure und Thionylchlorid. Wie ich seinerzeit mitgeteilt habe,[1] werden von Thionylchlorid nur jene parahydroxylierten Säuren angegriffen, welche in Orthostellung zur Hydroxylgruppe einen negativen Substituenten tragen, wie Halogen, Hydroxyl oder die Nitrogruppe. Auch die Tatsache, daß die α'-Oxynicotinsäure glatt mit Thionylchlorid reagiert, wurde damals so gedeutet, daß die negativierende Kraft des Stickstoffs die Hydroxylgruppe analog den genannten Atomgruppen beeinflusse. Es ist jetzt diese Erscheinung dahin zu interpretieren, daß die α'-Oxynicotinsäure überhaupt kein Parahydroxyl, sondern nur die wenig aktive Stickstoffhydroxylgruppe enthält, welche auf die Säurechloridbildung nicht hemmend wirken kann.

Dieselbe Reaktionsunfähigkeit, welche die Einwirkung von Thionylchlorid hier ermöglicht, verhindert nun aber natürlich in der Komenaminsäure, welche somit auch keinen genügend negativen Substituenten in Orthostellung besitzt, die Säurechloridbildung; auch bei stundenlang fortgesetztem Kochen wirkt das Thionylchlorid durchaus nicht auf die Komenaminsäure ein.

Komenaminsäure und Diazomethan. Die energisch verlaufende Reaktion führt ausschließlich zu einem in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Äther schwer löslichen, geruchlosen, farblosen Ätherester, welcher nicht ganz scharf bei 118° schmilzt.

0·165 *g* lieferten 0·430 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet |
|---|---|---|
| $CH_3O$ ........ | 34·4 | 35·0 |

---

[1] Monatshefte für Chemie, *22*, 777 (1901).

Dieser Substanz ist die Formel

OH

—$OCH_3$

$H_3COOC$

N

zuzuerteilen.

Digitized by Google

# Leitfähigkeitsmessungen an organischen Säuren

von

Dr. Josef Hans Süss.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juli 1905.)

Im Anschluß an die von Herrn Prof. Wegscheider ausgeführten Messungen[1] habe ich auf seine Veranlassung die elektrische Leitfähigkeit einer Anzahl im hiesigen Laboratorium dargestellter organischer Säuren und Estersäuren in wässeriger Lösung nach der Methode von F. Kohlrausch in der ihr von Ostwald gegebenen Form untersucht. Im folgenden bedeuten $v$ die Verdünnung in Litern, $\mu$ die molekulare Leitfähigkeit bei der Verdünnung $v$ in reziproken Ohm, $\mu_\infty$ die molekulare Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung (bei zweibasischen Säuren unter der Voraussetzung, daß nur einwertige Ionen gebildet werden), $K$ die Affinitätskonstante ($100 \times$ Dissoziationskonstante).

### 1. *as*-Resorzylsäure $C_6H_3(COOH)(OH)_2$

COOH : OH : OH = 1 : 2 : 4.

Diese bereits von Ostwald[2] untersuchte Säure wurde neuerdings gemessen, weil bezüglich der Identität der von Ostwald gemessenen Resorzylsäuren ein Bedenken bestand.[3]

---

[1] Monatshefte für Chemie, *23*, 317 (1902).
[2] Zeitschrift für physik. Chemie, *3*, 249 (1889).
[3] Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *16*, 134, Anm. 1 (1895).

Die verwendete Probe zeigte bei langsamem Erhitzen den Schmelzpunkt 188 bis 192°.

$$\mu_\infty = 378 \cdot 7$$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $v$ ......... | 128 | 256 | 512 | 1024 |
| $\mu$ ......... | 83·94 | 113·3 | 148·8 | 188·5 |
| $K$ ......... | 0·0493 | 0·0498 | 0·0497 | 0·0482 |

$$K = 0 \cdot 0496$$

Meine Zahlen sind etwas niedriger als die von Ostwald gefundenen, ohne aber von ihnen wesentlich abzuweichen. Die erwähnten Bedenken sind also behoben; die Konstante 0·05 (rund) kommt der Säure mit der Stellung 1:2:4 zu. Für diese Säure berechnet sich unter Benutzung der aus den Oxybenzoesäuren abgeleiteten Faktoren[1] die Affinitätskonstante zu 0·049, was mit dem gefundenen Werte sehr gut stimmt.

## 2. Nitroopiansäure.

$COOH : OCH_3 : OCH_3 : NO_2 : CHO = 1:2:3:5:6.$

Das Präparat wurde von Dr. P. v. Rušnow dargestellt.[2]

$$\mu_\infty = 375$$

| | | | |
|---|---|---|---|
| $v$ ......... | 256 | 512 | 1024 |
| $\mu$ ......... | 10·05 | 14·26 | 19·50 |
| $K$ ......... | 0·000288 | 0·000294 | 0·000279 |

$$K = 0 \cdot 000291.$$

Eine mögliche Deutung dieser auffällig kleinen Konstante wurde von Wegscheider[3] gegeben.

Eine eine Woche alte Lösung gab um ungefähr 20% höhere Werte der Leitfähigkeit, eine Lösung, die eine Stunde am Wasserbad erhitzt worden war, um 5% höhere Werte. Ob es sich da um eine Alkaliaufnahme aus dem Glas oder um eine

[1] Es wurde hier und im folgenden bei derartigen Rechnungen die von Wegscheider (Monatshefte für Chemie, *23*, 290 [1902]) gegebene Zusammenstellung benutzt.

[2] Vergl. Monatshefte für Chemie, *24*, 796 (1903).

[3] Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., *36*, 1541 (1903).

zeitliche Veränderlichkeit der Leitfähigkeit handelt, wird noch untersucht werden.

### 3. 5-Nitro-2-Aldehydobenzoesäure.

Schmelzpunkt 159 bis 160°, dargestellt von Dr. L. v. Kušy.[1]

$$\mu_\infty = 378$$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| *v*........ | 128 | 256 | 512 | 1024 |
| μ ....... | 40·53 | 55·55 | 75·75 | 101·8 |
| *K* ....... | 0·01008 | 0·00988 | 0·00981 | 0·00969 |

$K = 0 \cdot 0100$[2]

### 4. 3-Nitro-2-Aldehydobenzoesäure.

Schmelzpunkt 156 bis 157°, dargestellt von Dr. L. v. Kušy.[3]

$$\mu_\infty = 378$$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| *v*....... | 128 | 256 | 512 | 1024 |
| μ ...... | 4·847 | 6·833 | 9·696 | 13·61 |
| *K* ...... | 0·000130 | 0·000130 | 0·000132 | 0·000131 |

$K = 0 \cdot 000130$[2]

### 5. Nitrohemipinsäure.

COOH : COOH : $OCH_3$ : $OCH_3$ : $NO_2$ = 1 : 2 : 3 : 4 : 6.

Das Präparat stammte von Dr. P. v. Rušnov, der über die Veresterung dieser Säure gearbeitet hat.[4]

$$\mu_\infty = 374$$

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| *v*... | 32 | 64 | 128 | 256 | 512 | 1024 |
| μ .. | 205·4 | 250·3 | 294·9 | 335·7 | 381·2 | 424·6 |
| *K*.. | 2·09 | 2·11 | 2·28 | 3·07 | — | — |

$$K = 2 \cdot 1$$

---

[1] Monatshefte für Chemie, *24*, 816 (1903).

[2] Vergl. diesbezüglich die ungefähr gleichzeitig an dieser Stelle erscheinende Mitteilung von Wegscheider: »Über die Konstitution der *o*-Aldehydsäuren.«

[3] Monatshefte für Chemie, *24*, 820 (1903).

[4] Diese Versuche werden in einiger Zeit veröffentlicht werden.

Die gefundene Konstante ist nur ungefähr halb so groß als die berechnete (4·12).[1] Ähnliche Abweichungen treten bekanntlich meistens ein, wenn beide *o*-Stellungen zu den Carboxylen besetzt sind.[2]

Entsprechend dem Umstande, daß die Nitrohemipinsäure eine viel stärkere Säure ist als die Hemipinsäure, zeigt die Nitrohemipinsäure schon bei $v = 256$ in beträchtlichem Maße zweibasische Dissoziation,[3] während dies bei der Hemipinsäure bei $v = 1000$ noch nicht zu bemerken ist. Die Konstante der zweiten Dissoziationsstufe[4] ergibt sich aus den Beobachtungen für $v = 512$ und $v = 1024$ zu $10^6 s = 208$, beziehungsweise 218.

### 6. Aminoterephtalsäure.

Das Präparat stammt von Dr. Paul Cahn-Speyer, der die im nachfolgenden erwähnten Abkömmlinge dieser Säure zuerst dargestellt hat und darüber demnächst berichten wird.

$$\mu_\infty = 377$$

| | | |
|---|---|---|
| $v$ ........ | 512 | 1024 |
| $\mu$ ........ | 115·3 | 152·3 |
| $K$ ........ | 0·0263 | 0·0268 |

$$K = 0·0265$$

Die Säure dürfte nur wenig schwächer sein als die Terephtalsäure, deren Konstante auf 0·031 zu schätzen ist.[5]

### 7. 3-Aminoterephtal-1-Methylestersäure.

Schmelzpunkt 213°.

$$\mu_\infty = 376$$

| | | |
|---|---|---|
| $v$ ........ | 512 | 1024 |
| $\mu$ ........ | 58·08 | 79·46 |
| $K$ ........ | 0·00551 | 0·00553 |

$$K = 0·00552$$

[1] Über die Berechnung bei zweibasischen Säuren siehe: Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *23*, 303 (1902).

[2] Vergl. Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *23*, 301, 313 (1902).

[3] Vergl. Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *23*, 351 (1902).

[4] Berechnet nach Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *23*, 616 (1902).

[5] Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *23*, 310 (1902).

Diese Estersäure ist erheblich schwächer als die freie Säure, entsprechend dem Umstande, daß das in *o*-Stellung zur Aminogruppe befindliche Carboxyl unverestert geblieben ist.

### 8. *N*-Methylaminoterephtalsäure.

Schmelzpunkt 277 bis 279°.

$$\mu_\infty = 376$$

| | | |
|---|---|---|
| $v$ ........ | 610 | 1200 |
| $\mu$ ........ | 129·98 | 171·2 |
| $K$ ........ | 0·0304 | 0·0317 |

$$K = 0\cdot030$$

Die Säure ist hinsichtlich der Leitfähigkeit etwas stärker als die Aminoterephtalsäure und ungefähr so stark, als von der Terephtalsäure zu erwarten ist. Ob das geringe Ansteigen der Konstante von Versuchsfehlern, von dem Auftreten der zweiten Dissoziationsstufe oder von dem amphoteren Charakter herrührt, muß dahingestellt bleiben. Sollte der amphotere Charakter keine Rolle spielen, so würde die Gruppe $NHCH_3$ weniger positivierend wirken als die $NH_2$-Gruppe. Das würde nicht ganz ohne Analogie dastehen. Denn auch die $OCH_3$-Gruppe wirkt in manchen Stellungen kräftiger negativierend als die OH-Gruppe.[1]

### 9. Acetaminoterephtalsäure.

Schmelzpunkt 355°.

$$\mu_\infty = 375$$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $v$ ........ | 600 | 700 | 1200 | 1400 |
| $\mu$ ....... | 197·7 | 207·8 | 248·5 | 259·7 |
| $K$ ....... | 0·0980 | 0·0984 | 0·109 | 0·111 |

$$K = 0\cdot098$$

Dieser Wert von $K$ kann etwas zu hoch sein. Denn aus dem Gang der Konstanten ist zu schließen, daß die zweibasische

[1] Vergl. die Faktorentabelle bei Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *23*, 290 (1902).

Dissoziation schon bei den kleinsten untersuchten Verdünnungen nicht ganz zu vernachlässigen ist.

### 10. 3-Acetaminoterephtal-1-Methylestersäure.

Schmelzpunkt 163°.

$$\mu_\infty = 374\cdot4$$

| | | |
|---|---|---|
| $v$ ........ | 700 | 1400 |
| $\mu$ ........ | 187·7 | 229·4 |
| $K$ ........ | 0·0719 | 0·0692 |

$$K = 0\cdot07$$

Ich gebe die Messung mit Vorbehalt, weil das verwendete Präparat nicht ganz rein war.

### 11. Acetylmethylaminoterephtalsäure

$C_6H_3(COOH)_2N(CH_3)(COCH_3)$.

Schmelzpunkt 255°.

$$\mu_\infty = 374\cdot4$$

| | | |
|---|---|---|
| $v$ ........ | 700 | 1400 |
| $\mu$ ........ | 223·5 | 280·4 |
| $K$ ........ | 0·126 | 0·160 |

$$K < 0\cdot126$$

Wie die Methylaminoterephtalsäure eine höhere Konstante hat als die Aminoterephtalsäure, so ist auch die Methylacetaminoterephtalsäure eine stärkere Säure als die Acetaminoterephtalsäure. Bei dieser starken Säure ist ein erhebliches Hervortreten des amphoteren Charakters unwahrscheinlich; man muß daher wohl annehmen, daß die Methylierung aus Stickstoff negativierend gewirkt hat. Die zweite Dissoziationsstufe macht sich stark bemerklich.

### 12. Homophtalsäure.

Diese Säure und ihre im folgenden behandelten Abkömmlinge stammen von Dr. A. Glogau.[1]

[1] Vergl. Wegscheider und Glogau, Monatshefte für Chemie, *24*, 916, 936 (1903).

$$\mu_\infty = 376 \cdot 5$$

| | | | |
|---|---|---|---|
| $v$ ........ | 256 | 512 | 1024 |
| $\mu$ ........ | 74·50 | 100·5 | 132·6 |
| $K$ ....... | 0·0191 | 0·0190 | 0·0187 |

$$K = 0 \cdot 0190$$

Eine Berechnung der Konstante auf Grund der Formel ist nicht möglich. Einen unteren Grenzwert kann man aber auf Grund folgender Erwägung gewinnen. Entfernter stehende Gruppen haben nur geringen Einfluß auf die Affinitätskonstante. Der Eintritt der Nitrogruppe in die Phenylgruppe der Phenylglykolsäure oder Phenylpropiolsäure verdoppelt ungefähr die Konstante,[1] während die Nitrogruppe in der Benzoesäure die Konstante mindestens auf das 5·75fache erhöht. Demgemäß wird man eine etwas zu niedrige Konstante für die Homophtalsäure bekommen, wenn man annimmt, daß die Gruppe $—C_6H_4(COOH)$ wie die Phenylgruppe und die Gruppe $—CH_2COOH$ wie die Methylgruppe wirkt. Unter dieser Annahme bekommt man $K = 0 \cdot 0176$, also nur wenig kleiner als der gefundene Wert.

### 13. Homophtal-*a*-Methylestersäure

$C_6H_4(COOCH_3)(CH_2COOH)$.

Schmelzpunkt 143 bis 145°.

$$\mu_\infty = 375 \cdot 3$$

| | | |
|---|---|---|
| $v$ ........ | 512 | 1024 |
| $\mu$ ........ | 51·90 | 71·23 |
| $K$ ........ | 0·00434 | 0·00434 |

$$K = 0 \cdot 00434$$

Man sollte erwarten, daß die Konstante etwas größer ist als die der Phenylessigsäure (0·00556),[2] während sie in der Tat kleiner ist.

---

[1] Vergl. Ostwald, Zeitschr. für physik. Chemie, *3*, 185, 280 (1889). — Vergl. auch die Beobachtungen dieses Autors an den hydroxylierten Zimtsäuren (a. a. O. p. 277).

[2] Ostwald, Zeitschr. für physik. Chemie, *3*, 270 (1889).

## 14. Homophtal-*b*-Methylestersäure

$C_6H_4(COOH)(CH_2COOCH_3)$.

Schmelzpunkt 96 bis 98°.

$$\mu_\infty = 375\cdot3$$

| | | | |
|---|---|---|---|
| $v$ ........ | 256 | 512 | 1024 |
| $\mu$ ........ | 48·94 | 67·23 | 90·72 |
| $K$ ....... | 0·00764 | 0·00764 | 0·00752 |

$$K = 0\cdot00764$$

Es wäre zu erwarten, daß die Konstante größer ist als die der *o*-Toluylsäure (0·012);[1] sie ist aber sehr bedeutend kleiner.[2]

---

[1] Ostwald, ebendort, p. 269.

[2] Während die Konstante der Homophtalsäure normal ist, sind die der Methylestersäuren zu klein; die gleiche Erscheinung wiederholt sich bei den Äthylestersäuren. Demgemäß ist das Verhältnis zwischen der Summe der Konstanten der isomeren Estersäuren und der Konstante der Säure zu klein (in der Methylreihe 0·63 statt 1·07, in der Äthylreihe 0·62 statt 0·90; vergl. Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *23*, 346 [1902]). Zur Erklärung dieser Anomalie wird man (ebenso wie ich es in der vor kurzem an dieser Stelle erschienenen Abhandlung »Über Estersäuren 4-substituierter Phtalsäuren« für die 4-Oxyphtalestersäuren getan habe) die Bildung von Dioxylaktonäthern

```
      CH2—C(OH)(OCH3)
     /      |
C6H4        |
     \      |
      CO — O
```

und

```
      CH2———CO
     /         \
C6H4            O
     \         /
      C(OH)OCH3
```

annehmen dürfen. Da der Betrag dieser Umlagerung jedenfalls vom Alkyl abhängen wird, wird es auch verständlich, daß die *a*-Äthylestersäure abweichend von der sonstigen Norm eine höhere Konstante zu haben scheint als die entsprechende Methylestersäure. [Wegscheider.]

### 15. Homophtal-*a*-Äthylestersäure.

Schmelzpunkt 111 bis 113°.

$\mu_\infty = 374 \cdot 6$

| | | |
|---|---|---|
| $v$ ........ | 512 | 1024 |
| $\mu$ ........ | 53.41 | 71·85 |
| $K$ ........ | 0·00463 | 0·00444 |

$K = 0 \cdot 0046$

### 16. Homophtal-*b*-Äthylestersäure.

Schmelzpunkt 107°.

$\mu_\infty = 374 \cdot 6$

| | | | |
|---|---|---|---|
| $v$ ........ | 256 | 512 | 1024 |
| $\mu$ ........ | 47·12 | 64·75 | 87·28 |
| $K$ ....... | 0·00708 | 0·00706 | 0·00691 |

$K = 0 \cdot 00708$

### 17. Benzol-1-Carbonsäureamid-2-Methylcarbonsäure

$C_6H_4(CONH_2)(CH_2COOH)$.

$\mu_\infty = 376$

| | | |
|---|---|---|
| $v$ ........ | 512 | 1024 |
| $\mu$ ........ | 55·6 | 75·7 |
| $K$ ........ | 0·00501 | 0·00496 |

$K = 0 \cdot 0050$

### 18. Phenylacetamid-*o*-Carbonsäure

$C_6H_4(CH_2CONH_2)(COOH)$.

$\mu_\infty = 376$

| | | | |
|---|---|---|---|
| $v$ ........ | 256 | 512 | 1024 |
| $\mu$ ........ | 52·70 | 70·98 | 93·70 |
| $K$ ....... | 0·00893 | 0·00858 | 0·00808 |

$K = 0 \cdot 0089$

Wie die vorstehenden Zahlen lehren, sind die beiden Halbamide der Homophtalsäure stärkere Säuren als die zugehörigen Estersäuren, zeigen aber dieselbe Reihenfolge wie letztere. Es wäre voreilig, daraus schließen zu wollen, daß die CO-$NH_2$-Gruppe stärker negativiert als die $COOCH_3$-Gruppe, da die Affinitätskonstanten der Estersäuren offenbar anormal sind.

## 19. Phtalonsäure.

Auch diese Säure und ihre Estersäure wurden von Dr. A. Glogau dargestellt.[1]

$$\mu_\infty = 377$$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $v$ ........ | 128 | 256 | 512 | 1024 |
| $\mu$ ........ | 293·6 | 321·0 | 336·4 | 348·3 |
| $K$ ....... | 2·14 | 1·91 | 1·44 | 1·10 |

$$K = 2\cdot 1?$$

Die Phtalonsäure verhält sich genau wie die Brenztraubensäure.[2] Sie ist eine ungewöhnlich starke Säure und gibt mit der Verdünnung stark fallende Konstanten. Die Stärke der beiden Säuren muß als eine Besonderheit der Atomgruppierung ≡C—CO—COOH betrachtet werden. Was das Fallen der Konstante betrifft, so halte ich es mit Rücksicht auf die Zersetzlichkeit der beiden Säuren für das wahrscheinlichste, daß das Fallen durch eine Zersetzung im Widerstandsgefäße hervorgerufen wird; daher betrachte ich den ersten Wert der Konstante als der Wahrheit am nächsten kommend.

## 20. Phtalonmethylestersäure

$C_6H_4(COCO_2CH_3)COOH$.

Ich habe zwei Proben untersucht; die eine (*A*) war durch Halbverseifung des Neutralesters, die andere (*B*) durch Veresterung der Säure mit Methylalkohol gewonnen worden.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *24*, 921 (1903); *25*, 391 (1904).

[2] Ostwald, Zeitschr. für physik. Chemie, *3*, 192 (1889). — Vergl. auch die Messungen von Bader an der Phenylglyoxylsäure (ebendort, *6*, 313 [1890]).

$\mu_\infty = 375 \cdot 7$

*A.*

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $v$ ... | 256 | 512 | 1024 | 512 | 1024 |
| $\mu$ ... | 66·08 | 86 80 | 113·4 | 88·74 | 116·3 |
| $K$ .. | 0·0147 | 0·0136 | 0·0128 | 0·0143 | 0·0136 |

*B.*

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $\mu$ ... | — | 92·76 | 119·3 | 93·10 | 119·7 |
| $K$ .. | — | 0·0158 | 0·0144 | 0·0159 | 0·0146 |

$K = 0 \cdot 015$

Die einzelnen Versuchsreihen stimmen nicht besonders überein; auch zeigt sich ein Gang der Konstanten. Beides dürfte von der Leichtverseifbarkeit der Estersäure, zum Teil vielleicht auch von geringer Unreinheit der Präparate herrühren. Jedenfalls liegt kein genügender Grund vor, die Identität der beiden Präparate in Zweifel zu ziehen.

Die Konstante ist verhältnismäßig klein; die einigermaßen ähnlich konstituierte Phtalmethylestersäure hat z. B. eine mehr als viermal so große Konstante (0·0656). Jedenfalls weicht die Phtalonestersäure von der Phtalonsäure sehr stark ab; das ist begreiflich, da die Eigenschaften der Phtalonsäure in erster Linie durch die Gruppe —COCOOH bedingt sind und diese in der Estersäure verestert ist.

## 21. Phenylitakonsäure

$C_6H_5$—CH = C(COOH)—$CH_2$—COOH.

Die Säure wurde von Dr. J. Hecht dargestellt.[1]

$\mu_\infty = 375$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $v$ ........ | 128 | 256 | 512 | 1024 |
| $\mu$ ........ | 46·40 | 63·87 | 86·70 | 115·6 |
| $K$ ........ | 0·0137 | 0·0137 | 0·0136 | 0·0134 |

$K = 0 \cdot 0137$

---

1 Vergl. Monatshefte für Chemie, *24*, 367 (1903).

Die Säure ist etwas schwächer als die Phenylbernsteinsäure, an der Wegscheider[1] $K = 0 \cdot 0160$ gefunden hat. Die zweibasische Dissoziation ist nicht merklich.

[1] Monatshefte für Chemie, *24*, 414 (1903). — Auf Veranlassung des Herrn Prof. Wegscheider habe ich die Phenylbernsteinsäure neuerdings gemessen, da das damals verwendete Wasser nicht besonders gut war; habe aber nur unwesentlich höhere Werte gefunden ($K = 0 \cdot 0164$). Für die ebenfalls bereits von Wegscheider gemessene Phenylbernstein-*b*-Methylestersäure fand ich bei $v = 512$—$2048$, $K = 0 \cdot 0115$—$0 \cdot 0108$.

# Über den Gehalt des Kaseïns an Glykokoll und Alanin

von

Zd. H. Skraup.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung vom 13. Juli 1904.)

Wie ich vor einiger Zeit berichtigt habe,[1] ist meine frühere Angabe, daß unter den Spaltungsprodukten des Kaseïns Diaminoglutarsäure und Diaminoadipinsäure auftreten, unrichtig. Die beiden Substanzen sind nichts anderes als Glykokoll beziehentlich *d*-Alanin. Die Erkenntnis dieses Irrtums ergab sich in Begleitung von Beobachtungen, die für die Zusammensetzung des Kaseïns nach anderer Richtung hin Interesse bieten.

Es sei vorausgeschickt, daß die für Diaminoglutar- und -Adipinsäure gemeinten Substanzen aus Phosphorwolframaten erhalten wurden, die im Wasser schwer löslich sind, aber aus diesem Mittel umkristallisiert werden können.

Aus diesen Phosphorwolframaten wurde ein Säuregemisch erhalten, das durch Umkristallisieren vermittels verdünnten Weingeistes in eine niedriger (bei 240) schmelzende, leichter lösliche Verbindung zerlegt wurde, welche für Diaminoglutarsäure gehalten wurde, und in ein Gemisch (Fp. 278°), in dem als wesentlicher Bestandteil die Diaminoadipinsäure angenommen wurde. Von der ersteren Säure wurde viel mehr als von der zweiten erhalten.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *26*, 683 (1905).

Um diese Verbindungen näher kennen zu lernen, wurden größere Mengen von Kaseïn hydrolisiert. Ich bin den Höchster Farbwerken zu großem Dank verpflichtet, daß sie einen Teil dieser Arbeit ausgeführt haben.

Bei Verarbeitung von 3 *kg* Kaseïn (Höchst) in der früher beschriebenen Weise wurden auch wieder die kristallisierenden Phosphorwolframate und in annähernd denselben Mengen wie früher erhalten. Die aus ihnen isolierte Säure zeigte aber sofort einen viel höheren Schmelzpunkt und durch eine weitgehende abgestufte Kristallisation wurden ausschließlich Fraktionen erhalten, deren Fp. zwischen 281 bis 290° lag. Jene erwies sich als *d*-Alanin. Aus 3 *kg* Kaseïn wurden 15 *g* Säure erhalten.

Inzwischen war durch Wiederholung der Versuche mit Gelatine in Verbindung mit Herrn F. Heckel konstatiert worden, daß auch hier die Angabe über die zwei Diaminosäuren unrichtig ist, daß die vermeintliche Diaminoadipinsäure *d*-Alanin und die Diaminoglutarsäure Glykokoll ist. Es lag nun nahe anzunehmen, daß letzteres auch für das Kaseïn gelte und dieses hat sich auch für die früheren Versuche bestätigt. Die Anwesenheit von Glykokoll wurde mit den Substanzresten der früheren Untersuchung festgestellt und außerdem aus 0·5 *kg* desselben Kaseïns, welches bei der ersten Arbeit verwendet worden war, neuerdings Glykokoll in Form des salzsauren Esters erhalten.

Bei den neueren Versuchen mit Kaseïn (Höchst) konnte auch nach Aufarbeitung aller Mutterlaugen, die bei der Gewinnung des Alanins entstanden waren, Glykokoll nicht nachgewiesen werden.

Andrerseits stieg der Schmelzpunkt der höher schmelzenden Fraktionen aus der ersten Untersuchung allmählich gegen 290, als das Umkristallisieren nicht aus verdünntem Weingeist, sondern aus Wasser erfolgte.

Es sei bemerkt, daß die seinerzeit mitgeteilte Analyse der »Diaminoadipinsäure« im Kohlenstoffgehalt sogar besser auf Alanin als auf die damals angenommene Formel paßt. Der Wasserstoff ist freilich sehr niedrig. Es hat sich aber herausgestellt, daß Aminosäuren, nach Fleißner-Lippmann verbrannt, sehr häufig abnorm niedrige Wasserstoffmengen liefern.

Somit hat eine Kaseïnsorte relativ mehr Glykokoll als Alanin gegeben, eine andere nur Alanin und kein Glykokoll.

Das Glykokoll liefernde Kaseïn ist ein nach Hammarsten gereinigtes Präparat von E. Merck, das Kaseïn, in welchem Glykokoll nicht nachzuweisen ist, das Präparat der Höchster Farbwerke.

Man kann infolge dieser zwei Provenienzen kaum annehmen, daß das Glykokoll einer Verunreinigung entstammt und es ist deshalb wahrscheinlich, daß die Zusammensetzung dessen, was man als Milchkaseïn ansieht, wechseln kann.

Ob das Kaseïn als ein wechselndes Gemisch von zwei Eiweißstoffen angenommen wird, von welchen der eine Glykokoll liefert, der andere nicht, oder als ein einheitlicher Eiweißstoff, der je nach den Bedingungen, unter welchen er im Organismus entsteht, einmal mehr Glykokollreste, das andere Mal mehr Alaninreste enthält, wäre physiologisch auf jeden Fall von Interesse.

Es sei bemerkt, daß E. Abderhalden und O. Rostoski[1] für die Zusammensetzung des Edestins zwar nicht in qualitativer, doch in quantitativer Beziehung ähnliche Abweichungen beobachtet haben.

Was schließlich den Irrtum anbelangt, der betreffend die vermeintlichen Diaminosäuren (Diaminoglutar- und Diaminoadipinsäure) beim Kaseïn und bei der Gelatine (siehe die folgende Mitteilung von Skraup und Heckel) eingetreten ist, so möchte ich folgendes erwähnen:

Es findet sich zwar mehrfach bemerkt, daß Aminosäuren von Phosphorwolframsäure-Niederschlägen mitgerissen werden; daß sie aber relativ schwer lösliche und gut kristallisierende Phosphorwolframate liefern, war, abgesehen vom Phenylalanin, nach den bisherigen spärlichen Angaben nicht zu erwarten.[2]

Außerdem war für den Irrtum verhängnisvoll, daß bei den Elementaranalysen ausschließlich die sonst sehr zuverlässige Methode von Fleißner und Lippmann angewendet wurde, welche, wie sich nun zeigte, bei Aminoverbindungen fast regelmäßig abnorm niedrige Werte für den Wasserstoff lieferte.

---

1 Zeitsch. f. phys. Chemie, *44*, 267 (1905).

2 Siehe E. Schulze und E. Winterstein, Zeitschr. f. phys. Chemie, *33*, 574 (1901).



Daß Aminoverbindungen endlich schwierig zu trennen und rein darzustellen sind, braucht nicht besonders erwähnt zu werden.

Es sei bei dieser Gelegenheit erwähnt, daß aus dem Höchster Kaseïn die Kaseïn- und Kaseansäure wieder erhalten worden ist. Die erstere dürfte identisch mit der von E. Fischer aus dem Kaseïn auf anderem Wege erhaltenen Diaminotrioxydodecansäure und ihr Wasserstoffgehalt auch zu niedrig bestimmt worden sein.

## Experimenteller Teil.

Die Hydrolyse, die Veresterung, die Abscheidung der Amidosäuren durch Ausschütteln mit Ätheralkohol erfolgte, wie seinerzeit[1] beschrieben wurde. Die Fällung mit Phosphorwolframsäure erfolgte diesmal abgestuft in vier Anteilen. Nur der letzte, in kochendem Wasser löslichere wurde untersucht. Beim Lösen in Weingeist von 50 Prozent blieb ein geringer Teil ungelöst, das Filtrat wurde sukzessive eingedampft, wobei neue Kristallisationen entstehen, die durch neuerliches Lösen in 50prozentigem Weingeist von unlöslichen Resten befreit und in derselben Art weiter umkristallisiert wurden. Da die Hauptmenge der Phosphorwolframate in verdünntem Weingeist sehr leicht, in Wasser aber um vieles schwerer löslich, scheiden sie sich schon beim Eindampfen auf nicht ganz die Hälfte großenteils wieder aus und das lästige Auflösen in Wasser wird derart umgangen.

Die derart erhaltenen Fraktionen von verschiedener Löslichkeit wurden, wie seinerzeit beschrieben, mit $Ba(OH)_2$ zersetzt und zeigte sich auch hier, daß aus den mittleren Fraktionen viel mehr Amidosäuren auskristallisierten als aus den schwerer und den leichter löslichen.

Schon die Rohkristallisation der Aminosäure hatte einen viel höheren Schmelzpunkt (279) wie seinerzeit. Durch Umkristallisieren erhöhte er sich langsam bis auf 297 (unkorr.). Beim sorgfältigen Aufarbeiten der Mutterlauge wurden immer wieder neue hochschmelzende Kristallisationen erhalten.

---

[1] Monatshefte f. Chemie, *25*, 633 (1904).

Als die Mutterlaugen der ersten Rohkristallisationen nach längerem Stehen wieder Kristallanschüsse gegeben hatten, zeigten diese ganz dasselbe Verhalten.

Die mehrfach umkristallisierte Amidosäure wurde im Glaser'schen Ofen verbrannt.

0·1804 *g* bei 105° getrocknet gaben 0·2676 *g* $CO_2$ und 0·1326 *g* $H_2O$.

| | Für Alanin berechnet | Gefunden |
|---|---|---|
| C ........ | 40·45 | 40·45 |
| H ........ | 7·86 | 8·22 |

Das Kupfersalz bildet bis 2 *cm* lange, dunkelblaue Blätteraggregate, die unter dem Mikroskop anscheinend monokline, meistens sechsseitige Blätter erkennen lassen.

0·2675 *g* bis 120° getrocknet gaben 0·2913 *g* $CO_2$ und 0·1146 *g* $H_2O$.
0·2237 *g* getrocknet gaben 0·0738 *g* $C_2O$.

| Berechnet | Gefunden |
|---|---|
| 30·02 | 29·70 |
| 5·04 | 4·79 |
| 26·52 | 26·36 |

Molekulargewichtsbestimmung der Aminosäure:

| | Gefunden | Berechnet |
|---|---|---|
| Wasser 19·635; Substanz 0·1650, Depression 0·1885.. | 81·9 | 89 |
| Substanz 0·2136, Depression 0·2400.. | 83·9 | |

Im Polarisationsapparate gab die Substanz genau dieselben Werte wie das Alanin aus Gelatine. (Siehe die folgende Mitteilung.)

Aus den leichtest löslichen Fraktionen (Fp. 281) wurde gleichfalls das Kupfersalz dargestellt. Es war ebenso dunkelblau wie das aus den schwerst löslichen Anteilen, im Habitus aber merklich verschieden.

0·1766 *g* bei 118° getrocknet gaben 0·1916 *g* $CO_2$ und 0·0608 *g* $H_2O$.
0·1495 *g* bei 118° getrocknet gaben 0·0492 *g* CuO.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|---|---|
| C ...... | 30·02 | 29·59 |
| H ...... | 5·04 | 3·85 |
| Cu ..... | 26·52 | 26·30 |

Auch dieses hat die Zusammensetzung des Alaninkupfers.

Nachdem neben dem höher schmelzenden Alanin nichts von der niedriger schmelzenden Verbindung nachgewiesen werden konnte, die bei der ersten Untersuchung sogar in größerer Menge aufgetreten ist und die nach den Erfahrungen bei der Gelatine Glykokoll sein konnte, wurde auf dieses in den dicken Mutterlaugen, aus welchen das Rohalanin auskristallisiert war, gesucht.

Sie wurden mit Alkohol und Salzsäuregas verestert, nach dem Abdestillieren im Vakuum das Verestern wiederholt und sodann nach Fischer mit Pottasche und Ätznatron die Ester abgeschieden. Der Äther hinterließ nur einen höchst geringen Rückstand, der zu weiterer Untersuchung unzureichend war.

In dem zur Hydrolyse verwendeten Kaseïn (Höchst) war deshalb Glykokoll nicht nachzuweisen.

Dafür konnten wir dasselbe in den Präparaten von der früheren Untersuchung nachweisen.

Bei 240° schmelzende »Diaminoglutarsäure« lieferte, in absolutem Alkohol verestert, eine schön kristallisierte Verbindung, die in alkoholischer Lösung mit Äther wieder ausgefällt bei 150 bis 151° sich verflüssigte und bei der Analyse Werte gab, die für die Salzsäureverbindung des Glykokollesters stimmen.

0·1137 *g* im Vakuum getrocknet gaben 0·1438 *g* $CO_2$ und 0·0717 *g* $H_2O$.
0·1018 *g* im Vakuum getrocknet gaben 0·1052 *g* AgCl.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|---|---|
| C ......... | 34·40 | 35·05 |
| H ......... | 7·21 | 7·05 |
| Cl ......... | 25·43 | 25·67 |

Um jeden Irrtum auszuschließen, wurden 0·5 *kg* derselben Kaseïnsendung (Merck), die bei den früheren Versuchen gedient

hat, nochmals wie früher verarbeitet. Die aus den kristallisierenden Phosphorwolframaten erhaltenen Aminosäuren wurden durch Umkristallisieren aus Wasser in höher und niederer schmelzende Anteile zerlegt und letztere wieder mit Alkohol und Salzsäure verestert. Beim Impfen mit salzsaurem Glykokollester erfolgte leichte Kristallisation. Das aus Alkohol umkristallisierte Präparat schmolz bei 140°.

0·2134 *g* im Vakuum getrocknet gaben 0·2192 AgCl.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|---|---|
| Cl......... | 25·43 | 25·35. |

# Über Gelatine, II.

von

**Zd. H. Skraup**, w. M. k. Akad., und **F. Heckel.**

Aus dem chemischen Institute der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juli 1905.)

In der ersten Mitteilung über Gelatine, die der eine von uns mit R. Zwerger veröffentlicht hat,[1] wurde angegeben, daß die Gelatine von den bisher unbekannten Aminosäuren, welche aus dem Caseïn isoliert worden sind, die Casean-, Caseïn- und Oxydiaminokorksäure nicht liefert. Da bei dieser Untersuchung die Hydrolyse der Gelatine und die weitere Verarbeitung anders vorgenommen war, als es beim Caseïn der Fall gewesen ist, schien es notwendig, sie unter den beim Caseïn beobachteten Verhältnissen zu wiederholen. Dieses ist nun geschehen und sind wir in der Lage, den negativen Befund, betreffend die drei genannten Aminosäuren, zu bestätigen.

Dafür hat sich herausgestellt, daß die Angabe über die Diaminoglutarsäure und Diaminoadipinsäure nicht richtig ist. Die Säuren sind im wesentlichen nichts anderes als Glykokoll, beziehlich *d*-Alanin, und die Angabe von Skraup und Zwerger ist zu streichen.

Die völlige Trennung von Alanin und Glykokoll ist, wie wir fanden, weder durch Umkristallisieren der freien Aminosäuren noch ihrer Kupfersalze durchführbar, wenn jede Methode allein angewendet wird, wie es Skraup und Zwerger getan haben, ist aber, wenn auch etwas mühsam, möglich, wenn beide Verfahren kombiniert werden. Die Trennung der Amidosäuren

---

[1] Monatshefte, *26*, 243 (1905).

wird auch dadurch noch erschwert, wenn man anstatt Wasser verdünnten Weingeist anwendet, da dann auch aus alaninreichen Lösungen das in Alkohol schwerer lösliche Glykokoll mit auskristallisiert, was weniger der Fall ist, wenn beim Umkristallisieren reines Wasser in Anwendung kommt.

Aus den bei fraktionierter Fällung als Mittelfraktion auftretenden Phosphorwolframaten wurde nach dem Zersetzen mit Baryt eine basisch reagierende Substanz isoliert, die mit Pikrinsäure eine reichliche Fällung lieferte. Wir haben einen Teil derselben nach der Kossel'schen Methode untersucht und in erheblichen Mengen Arginin und Lysin gefunden, Histidin aber mit Sicherheit nicht nachweisen können. Der Silberniederschlag, der dieses ausschließlich enthalten soll, war sehr gering und gab mit Mercurisulfat eine eben nur wahrnehmbare Fällung. Da E. Hart (Z. f. phys. Chem., *33*, 347 [1901]) angibt, daß im Glutin 0·4% Histidin vorhanden sind, ist es nicht ausgeschlossen, daß das Histidin in andere Fraktionen des Phosphorwolframniederschlages übergeht und daß wir es deshalb nicht aufgefunden haben.

## Experimenteller Teil.

1 *kg* reinste Gelatine (Goldmarke) wurde nach den Angaben von E. Fischer und Abderhalden mit Salzsäure erhitzt, sodann im Vakuum zu Sirup gedampft, dieser in 3 *l* absolutem Alkohol gelöst und mit Salzsäuregas verestert. Nach dem Einimpfen der erkalteten Flüssigkeit mit salzsaurem Glykokolläthylester kristallisierten 184 *g* salzsaurer Glykokollester aus. Das Filtrat wieder im Vakuum abdestilliert, in 3 *l* absolutem Alkohol gelöst und wieder esterifiziert, lieferte bei neuerlichem Impfen nur mehr 10 *g*. Es wurde nun, so wie der eine von uns beim Caseïn vorgegangen war, zu wiederholten Malen mit Äther ausgeschüttelt.

Ätherunlöslicher Teil. Er wurde auf 1 *l* konzentriert. Zur ersten Fällung wurden 1400 *g* Phosphorwolframsäure verwendet. Die harzige Fällung wiegt trocken 970 *g* (Niederschlag I). Zum Filtrat kamen wieder 1400 *g* Phosphorwolframsäure. Der weiße, grobkörnige Niederschlag wog 1340 *g* (Niederschlag II). Es kamen nun 2050 *g* Phosphorwolframsäure in der Hitze zu.

Der nach dem Erkalten abfiltrierte Niederschlag III wog 1380 *g*. Er war deutlich kristallinisch. Das Filtrat schied durch sukzessives Eindampfen zunächst 310 *g*, dann 500 *g* Kristalle ab. Die letzte Mutterlauge gab nach weiterem Zusatze von höchst konzentrierter Phosphorwolframsäurelösung nur noch 200 *g* Kristalle. Die Phosphorwolframsäure des letzten Filtrates wurde, so wie es beim Caseïn beschrieben wurde, mit Baryt ausgefällt, sodann gelöstes Kupfer, welches von Kupfergefäßen herrührte, mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, das Chlorbaryum möglichst abgeschieden und die dicke Mutterlauge sodann mit Schwefelsäure genau ausgefällt. Das Filtrat vom Baryumsulfat bis zum Sirup konzentriert, gab etwa 4 *g* Kristalle, die zweifellos Glutaminsäure sind. Die von diesen abgesaugte Flüssigkeit betrug nur wenige Kubikzentimeter und wurde nicht weiter untersucht.

Es können also halbwegs erhebliche Mengen der drei Aminosäuren, die beim Caseïn im Filtrat der salzsauren Glutaminsäure nachgewiesen wurden, aus der Gelatine nicht entstehen.

**Phosphorwolframat II.**

Es ist in Wasser äußerst schwer löslich. 96prozentiger Alkohol löst aber 90% auf. Aus der heißen alkoholischen Lösung fällt auf Zusatz des gleichen Volums Wasser beim Erkalten der größte Teil wieder aus. Durch derartiges systematisches Umkristallisieren wurden vier Hauptfraktionen erhalten, die dann im Baryt zerlegt wurden. Die aus den zwei leichtest löslichen Fraktionen erhaltenen Substanzen kristallisierten in leucinartigen Kristallen.

Die schwerstlösliche, die 45 *g* organische Substanz lieferte, gab mit Pikrinsäure eine reichliche Kristallisation, die leichter lösliche (19 *g*) aber nur eine ölige Abscheidung.

15 *g* der ersten wurden nach dem modifizierten Kosselschen Verfahren verarbeitet. Es wurden 6 *g* Lysinpikrat und 2·7 *g* Arginin (Silberverbindung) erhalten.

0·2907 *g* Argininsilber im Vakuum getrocknet gaben 0·0779 *g* Ag.

In 100 Teilen:

| | Berechnet | Gefunden |
|---|---|---|
| Ag ......... | 26·53 | 26·78 |

Das Lysinpikrat mehrfach umkristallisiert, verkohlt, ohne zu schmelzen. Es sintert von 220° an und ist bei 250° ganz schwarz. Manchmal tritt ungefähr bei dieser Temperatur Verpuffen ein.

Daß Histidin nicht nachgewiesen werden konnte, wurde in der Einleitung schon erwähnt.

### Phosphorwolframat III.

Das Phosphorwolframat III wurde in drei gleichen Teilen verarbeitet. Je 460 *g* wurden mit $1^1/_4$ *l* heißem Wasser gekocht, wobei nur etwa 20 *g* aus allen drei Partien ungelöst blieben, welche auch bei neuerlichem Kochen mit viel Wasser sich fast nicht verminderten. Die Lösung der Hauptmenge schied beim Erkalten lange spitze Kristallnadeln ab. Die Mutterlauge gab eingeengt plattenförmige Kristalle. Die Kristallnadeln wurden noch dreimal umkristallisiert, wobei immer wieder nach dem Erkalten Nadeln ausfielen, während die eingeengten Mutterlaugen nur Platten gaben. Aus den Mutterlaugen der plattenförmigen Kristalle wurden durch Eindampfen wieder Kristalle erhalten und auch die letzten Mutterlaugen kristallisierten bis auf einen verschwindenden Rest. Die einzelnen Kristallisationen wurden sodann in heißem Wasser gelöst, durch Baryt und Kohlensäure wie üblich zersetzt und das Filtrat, welches die organische Substanz enthielt, zum Sirup eingedampft.

Die schwerstlöslichen Phosphorwolframate gaben, ganz ähnlich wie es beim Caseïn beobachtet worden ist, nicht kristallisierende Sirupe. Die andern kristallisierten, die mittellöslichen reichlicher als die leicht löslichen, doch blieb in allen Fällen die Hauptmenge sirupös.

Die mittellöslichen Phosphorwolframate enthielten, wie sich später zeigte, ein Gemenge von Alanin und Glykokoll, die leichtlöslichen fast nur Glykokoll.

Je leichter löslich das Phosphorwolframat ist, desto weniger organische Substanz liefert es und auch dieses nur in relativ sehr geringer Menge. Letzteres gilt auch vom Phosphorwolframat IV und V.

Die Schmelzpunkte der rohen Amidosäuren waren ungefähr 234 bis 237° und ändern sich beim Umkristallisieren

nicht. Sie wurden einzeln durch Kochen mit Kupfercarbonat und gefälltem Kupferoxyd in die Kupfersalze verwandelt. Beim Eindampfen scheidet, so wie es der eine von uns in der ersten Abhandlung über die Gelatine beschrieben hat, Glykokollkupfer aus. Dieses wurde durch nochmaliges Umkristallisieren aus heißem Wasser in schön ausgebildeten mikroskopischen Nadeln erhalten, welche, in Wasser aufgeschlemmt, dieses kaum blau färbten. Sie verlieren das Kristallwasser erst bei anhaltendem Trocknen bei 130°.

0·1794 *g* Trockensubstanz gaben 0·1468 *g* $CO_2$, 0·0609 *g* $H_2O$ und 0·0663 *g* CuO.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_4H_8O_4N_2Cu$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C .......... | 22·79 | 22·36 |
| H .......... | 3·78 | 3·77 |
| Cu .......... | 30·05 | 29·8 |

Die dunkelblauen Mutterlaugen des Glykokollkupfers wurden stark eingedampft. Es scheiden sich Kristalle ab, die Wasser tiefblau färben und viel leichter löslich sind als Glykokollkupfer. Sie wurden in unzureichender Menge Wasser gelöst und nochmals zur Kristallisation gedampft. Die Kristalle, kleine Nadeln, die zu blätterigen Aggregaten vereinigt sind, geben bei der Analyse die für das Kupfersalz der Diaminoglutarsäure berechneten Zahlen.

0·1708 *g* Trockensubstanz gaben 0·1665 *g* $CO_2$, 0·0662 *g* $H_2O$, 0·0592 *g* CuO.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_5H_8O_4N_2Cu$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C .......... | 26·83 | 26·59 |
| H .......... | 3·58 | 4·3 |
| Cu .......... | 28·44 | 27·69 |

Durch systematische Wiederholung dieser Trennungsmethode wurden aus dem Phosphorwolframat III 30 *g* Glykokollkupfer und 20 *g* leicht lösliches Kupfersalz erhalten.

Die aus dem leicht löslichen Kupfersalz durch $SH_2$ abgeschiedene Säure kristallisierte aus Wasser zuerst bei 260°, nach dem Umkristallisieren stieg der Schmelzpunkt auf 280 bis 285° und blieb nach abermaligem Umkristallisieren bei 287° konstant. Das Ansteigen des Schmelzpunktes wurde diesmal weit rascher beobachtet als bei der früheren Untersuchung. Es dürfte dies darin liegen, daß diesmal beim Umkristallisieren nur Wasser verwendet wurde, während der eine von uns den durch Eindampfen erhaltenen Kristallbrei mit gleichen Teilen Alkohol vermischte, also aus 50% Alkohol umkristallisieren ließ. Daß dadurch die Abscheidung von Glykokoll befördert wird, hat ein spezieller Versuch ergeben.

Die Kristalle sind schön ausgebildete Prismen, dem Feldspat ähnlich und enthalten kein Kristallwasser.

0·1218 *g* Trockensubstanz gaben nach Lippmann und Fleissner 0·1828 *g* $CO_2$ und 0·0802 *g* $H_2O$.

0·1300 *g* Trockensubstanz gaben nach Glaser 0·1930 *g* $CO_2$ und 0·0935 *g* $H_2O$.

0·1955 *g* Trockensubstanz gaben 28·75 $cm^3$ N bei $t = 22°$ und $B = 727$ *mm*.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_3H_7O_2N$ | Gefunden | | Alanin |
|---|---|---|---|---|
| C........ | 40·91 | 40·93 | 40·48 | 40·45 |
| H........ | 6·82 | 7·33 | 7·99 | 7·87 |
| N........ | 15·81 | 15·85 | | |

0·501 *g* Substanz wurden in einem 10 $cm^3$-Kölbchen in 22·5% Salzsäure gelöst und im 10 *cm*-Rohr bei Natriumlicht der Ablenkungswinkel bestimmt.

Er betrug 0·7225° nach rechts.

Das spezifische Drehungsvermögen berechnet sich daher:

$$[\alpha]_D = +14 \cdot 42°.$$

Ein Teil der Säure wurde in das Kupfersalz verwandelt, welches beim Eindampfen sich in Plättchen ausschied. Unter dem Mikroskop sah man schön ausgebildete Prismen. Es kristallisiert ohne Kristallwasser.

0·1974 *g* Trockensubstanz gaben 0·2184 *g* $CO_2$, 0·0852 *g* $H_2O$ und 0·0659 *g* CuO.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_6H_{12}O_4N_2Cu$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C .......... | 30·05 | 30·17 |
| H .......... | 5·00 | 4·82 |
| Cu ......... | 26·54 | 26·63 |

Benzoylverbindung. Die Benzoylierung erfolgte nach E. Fischer.[1] Nach beendigtem Schütteln war eine kristallinische Substanz abgeschieden, deren Schmelzpunkt bei 40° liegt, mit Alkohol den Geruch nach Benzoesäureester annahm und deshalb Benzoesäureanhydrid ist.

Die aus Wasser umkristallisierte Benzoylverbindung des Alanins hatte den konstanten Schmelzpunkt 152 bis 154°. E. Fischer gibt 148° an.

Molekulargewichtsbestimmung in Wasser (Kühlwasser —6°):

| | | | Molekulargewicht |
|---|---|---|---|
| Wasser 18·726 | Substanz 0·2292 | Erniedr. 0·267 | 84 |
| | 0·3774 | 0·703 | 85 |
| | 0·3838 | 0·155 | 85 |

Es liegt also ganz bestimmt rechts Alanin vor.

Aus den Mutterlaugen des Alanins erhielten wir beim Eindampfen Kristalle, die den Schmelzpunkt 235° gaben, der sich auch beim Umkristallisieren nicht änderte. Diese Kristalle wurden neuerdings in die Kupfersalze verwandelt. Es zeigte sich, daß beim Eindampfen etwas Glykokollkupfer auskristallisierte, aus dessen Mutterlaugen nun wieder das leicht lösliche Kupfersalz anschießt, das, durch $SH_2$ zerlegt, abermals zunächst die Säure vom Schmelzpunkte 287° und dann niedriger schmelzende Fraktionen liefert u. s. f. Durch sehr umständliches Aufarbeiten des leicht löslichen Kupfersalzes wurden weitere 5 *g* Alanin und etwa dieselbe Menge Glykokoll erhalten.

---

[1] Ber.

Zu einer Zeit, in der die Natur der vermeintlichen Diaminosäuren noch nicht korrigiert war, haben wir ihnen in anderen Anteilen des Hydrolysierungsproduktes nachgespürt.

Die Salzsäureverbindung des Glykokollesters, wie sie aus dem Estersirup direkt auskristallisiert war, erwies sich frei von Alanin.

Dafür haben wir kleine Mengen des kristallisierten Phosphorwolframates, welches gleichzeitig Glykokoll und Alanin liefert, aus dem mit Ätheralkohol ausgeschüttelten Anteil isoliert.

Es sei noch zugefügt, daß die von der ersten Arbeit herrührenden Präparate, in Form der freien Aminoverbindungen und der Kupfersalze fraktioniert, sich gleichfalls als Gemenge von Alanin und Glykokoll erwiesen haben.

---

# Über Tetramethylphloroglucinaldehyd

von

**J. Herzig** und **F. Wenzel.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juli 1905.)

In einer früheren Abhandlung[1] haben wir eine Beobachtung von Kerenyi erwähnt, wonach bei der Behandlung von Dimethylphloroglucinaldehyd mit Kali und Jodmethyl Tetramethylphloroglucinaldehyd entstehen sollte und haben ein ausführliches Studium letzterer Verbindung in Aussicht gestellt. Die Untersuchung hat sich etwas kompliziert dadurch, daß neben dieser Verbindung eine zweite Substanz auftrat, welche die Reindarstellung des Tetramethylphloroglucinaldehyds sehr erschwerte. Herrn Dr. Rona gelang es nachzuweisen, daß die zweite Substanz ihr Entstehen dem Tetramethylphloroglucinaldehyd verdankt und so konnte dann die Aufgabe klarer präzisiert werden. Es hat sich fürs erste darum gehandelt, die Einwirkung von Jodmethyl und Kali auf den Dimethylphloroglucinaldehyd so zu gestalten, daß neben dem Tetramethylderivat fast gar kein Nebenprodukt entsteht. Ein weiteres Desiderium war, eine möglichst glatte, quantitativ verlaufende Darstellung des Nebenproduktes aus dem Tetramethylphloroglucinaldehyd kennen zu lernen.

Nachdem diese Schwierigkeiten behoben waren, konnte an die genaue Untersuchung beider Verbindungen geschritten werden.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *24*, 860 (1903).

Der Tetramethylphloroglucinaldehyd erwies sich als ein vollkommen normaler *o*-Oxyaldehyd von der Konfiguration I. Er liefert ein Oxim, ein Cumarin II, und ein schön kristallisierendes, auch in der Wärme beständiges Kaliumsalz.

O, (CH3)2, —COH, O=, —OH, (CH3)2

I.

O, CH, (CH3)2, CH, O=, CO, (CH3)2, O

II.

Die Hydroxylgruppe ist stark sauer und kann unter Anwendung von Phenolphtaleïn glatt und scharf titriert werden.

Das sogenannte Nebenprodukt hat die Zusammensetzung $C_{21}H_{26}O_6$ und entsteht aus 2 Molekülen Tetramethylphloroglucinaldehyd unter Abspaltung von einem Molekül Ameisensäure, welche auch direkt nachgewiesen werden konnte:

$$2C_{11}H_{14}O_4 - H_2CO_2 = C_{21}H_{26}O_6.$$

Die Verbindung enthält eine freie Hydroxylgruppe und wird mit Ätzkali quantitativ in Tetramethylphloroglucinaldehyd und Tetramethylphloroglucin gespalten. Sie läßt sich auch synthetisch aus den Spaltprodukten quantitativ wieder aufbauen. Diese Umstände machen es wahrscheinlich, daß der Verbindung $C_{21}H_{26}O_6$ die Konfiguration III zukommt, und der Ab- und Aufbau derselben gestaltet sich dann glatt und einfach nach der Gleichung IV:

(CH3)2, O, (CH3)2, O=, -OH, =O, (CH3)2, (CH3)2, O, CH, O

III.

IV.

Diese Auffassung wird auch durch die weiteren Beobachtungen noch gestützt. So nimmt die Substanz bei der Reduktion 2 Wasserstoffatome auf und verwandelt sich in einen Körper V, der zwei nachweisbare Hydroxylgruppen besitzt. Letztere Verbindung spaltet dann ihrerseits unter Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure Wasser ab und liefert ein Anhydrid VI, in welchem gar keine freie Hydroxylgruppe mehr vorhanden ist.

V.

VI.

Das Reduktionsprodukt V konnte auch synthetisch aus Tetramethylphloroglucin und Formaldehyd erhalten werden, und zwar sowohl mit Kondensationsmitteln (Schwefelsäure oder Kalilauge), als auch direkt ohne jedes wasserabspaltende Agens.

Das Anhydrid VI entsteht aus V nicht nur bei der Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure, sondern auch bei der Behandlung mittels Essigsäureanhydrid und Natriumacetat.

Die Aufklärung der Konstitution des Kondensationsproduktes und dessen Reduktionsderivates läßt also sowohl in analytischer als auch in synthetischer Beziehung nichts zu wünschen übrig, insoweit als das Entstehen aus Tetramethylphloroglucin und Tetramethylphloroglucinaldehyd, respektive aus Tetramethylphloroglucin und Formaldehyd in Betracht kommt.

Für die Bildung des Kondensationsproduktes aus 2 Molekülen Tetramethylphloroglucinaldehyd unter Abspaltung von Ameisensäure ist die plausibelste Erklärung die, daß ein Molekül Tetramethylphloroglucin als Tetrahydro-, das andere dagegen als Hexahydroderivat in Reaktion tritt, so daß sich dann das folgende Schema ergibt:

$(CH_3)_2$ OH
O= 
$(CH_3)_2$ C[O]H
O
\+
$(CH_3)_2$
O= =O
[H]
[HOC] $(CH_3)_2$
O
=

= $(CH_3)_2$
O= –OH
$(CH_3)_2$
O
CH
$(CH_3)_2$
O= =O
$(CH_3)_2$
O
$+ CH_2O_2$.

Auch die Synthese nach der oben angegebenen Gleichung IV ist viel wahrscheinlicher, wenn sich das Tetramethylphloroglucin als Triketohexamethylenderivat an der Reaktion beteiligt. Gegen die Annahme der Existenz dieser Form läßt sich a priori kein Einwand erheben, obwohl sie bis jetzt noch nicht beobachtet wurde.

Von den Substanzen, die uns im Verlaufe der Untersuchung begegneten, lassen sich alle mit Ausnahme des Kondensationsproduktes selbst in bekannte und benannte Körperklassen einreihen. Obwohl die parachinoide Form der Di- und Triphenylfarbstoffe eine analoge Konfiguration wie unser Kondensationsprodukt enthält, so ist doch in der Nomenklatur die Tatsache, daß ein Kohlenstoffatom eines (hydrierten) Benzolkernes mit 2 Valenzen an den Methankohlenstoff gebunden ist,

nicht in einer genügend übersichtlichen Weise zum Ausdrucke gebracht.

Wir schlagen daher vor, in Analogie zum Äthyliden $=CH—CH_3$ den Rest $=$ $H_2$ Dihydrophenyliden zu nennen, so daß unserem Kondensationsprodukte III, welches durch die Formel

dargestellt werden kann, die Bezeichnung:

3, 3, 5, 5, 3′, 3′, 5′, 5′-Oktomethyl-2, 4, 2′, 4′, 6′-Pentaketo-6-Oxy-Tetrahydrophenylhexahydrophenylidenmethan

zukommen würde. Das Reduktionsprodukt V ist entsprechend der Formel

als 3, 3, 5, 5, 3′, 3′, 5′, 5′-Oktomethyl-2, 4, 2′, 4′-Tetraketo-6, 6′-Dioxy-Oktohydrodiphenylmethan ein normales Diphenylmethanderivat und sein Anhydrid VI stellt nach der in Richter's Lexikon der Kohlenstoffverbindungen angewendeten Numerierung

das 2, 2, 4, 4, 5, 5, 7, 7-Oktomethyl-1, 3, 6, 8-Tetraketo-oktohydroxanthen dar.

Die Nomenklatur gestaltet sich leider nicht sehr schön, insofern als die Namen ziemlich lang werden. Mit Rücksicht hierauf wollen wir für einkernige Phloroglucinderivate die von uns seinerzeit[1] vorgeschlagene Bezeichnungsweise vorläufig beibehalten.

---

## I. Über Tetramethylphloroglucinaldehyd.

(1, 1, 3, 3, Tetramethylphlorodion, 6-ol, 5-al).[2]

Von Dr. **P. Rona.**

Bei Gelegenheit der Behandlung des Mono- und des Dimethylphloroglucinaldehyds mit Kalilauge und Jodmethyl hat Kerenyi im hiesigen Laboratorium die Bildung eines Körpers konstatiert, der seiner Zusammensetzung nach ein Tetramethylphloroglucinaldehyd sein mußte. Das weitere ausführliche Studium dieses Körpers fiel mir als Aufgabe zu und ich will im folgenden über die dabei gefundenen Tatsachen berichten.

Die Untersuchung gestaltete sich zu einer sehr schwierigen, da gleich bei Wiederholung des Versuches zur Darstellung des Tetramethylphloroglucinaldehyds neben diesem, von Kerenyi beobachteten Körper die gleichzeitige Bildung einer zweiten Substanz konstatiert werden konnte, deren Reindarstellung einige Schwierigkeiten bereitete.

Ich will vorerst die Darstellung des Tetramethylphloroglucinaldehyds selbst schildern und dann erst auf das Nebenprodukt übergehen. Wie bereits oben erwähnt wurde, erhält man mit Jodmethyl und Kali sowohl aus dem Aldehyd des Mono-, wie aus dem des Dimethylphloroglucins denselben Tetramethylphloroglucinaldehyd. Vorteilhafter gestaltet sich aber die Darstellung aus dem Dimethylphloroglucinaldehyd.

5 *g* Dimethylphloroglucinaldehyd werden in Methylalkohol gelöst, die Lösung mit 5 *g* Kali in methylalkoholischer Lösung versetzt und nach dem Erkalten 25 *g* Jodmethyl hinzugefügt. Das Ganze wird sodann einen Tag am Rückflußkühler erhitzt.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *23*, 118 (1902).

[2] Ebenda.

Am folgenden Tage wird das Gemisch mit der gleichen Menge Kali und Jodmethyl versetzt und wiederum einen Tag gekocht. Die ursprüngliche tief braunrote Färbung des Reaktionsgemisches verschwindet, falls man von reinem Ausgangsmaterial ausgeht, in 2 bis 3 Stunden. Der überschüssige Alkohol wird am dritten Tag abdestilliert. Der Rückstand wird durch Behandeln mit Wasser und Äther in Lösung gebracht und dadurch das Reaktionsgemisch in zwei Teile geschieden, in die wässerige Lösung der Kalisalze (I), welche den Tetramethylphloroglucinaldehyd enthält, und in eine ätherische Lösung (II), welche nach dem Abdestillieren eine gelbrötliche, schmierige Masse hinterläßt, aus der das Kondensationsprodukt isoliert wurde.

### Aufarbeitung von I.

### Tetramethylphloroglucinaldehyd.

Die wässerigen Laugen werden angesäuert, wobei ein starker, weißer Niederschlag ausfällt; dieser wird mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Sulfitlauge gewaschen, getrocknet und zum Teil abdestilliert. Aus derselben kristallisiert beim Einengen der Tetramethylphloroglucinaldehyd in sehr schönen, großen, säulenförmigen Kristallen aus. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol erhält man farblose, rechteckige Plättchen, die den Schmelzpunkt 70 bis 71° zeigen.

Die alkoholische Lösung des Körpers färbt sich auf Zusatz von einigen Tropfen Eisenchlorid kirschrot. Die Ausbeute betrug 80%.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0·2020 *g* Substanz gaben 0·4631 *g* Kohlensäure und 0·1216 *g* Wasser.
II. 0·2118 *g* Substanz gaben 0·4895 *g* Kohlensäure und 0·1258 *g* Wasser.
III. 0·1992 *g* Substanz gaben 0·4564 *g* Kohlensäure und 0·1171 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | | Berechnet für $C_6O_2(CH_3)_4OHCOH$ |
|---|---|---|---|---|
| | I. | II. | III. | |
| C .......... | 62·52 | 63·03 | 62·91 | 62·85 |
| H .......... | 6·68 | 6·60 | 6·52 | 6·66 |

Das Produkt ist in Benzol sehr, in Methyl- und Äthylalkohol weniger leicht löslich. In Kalilauge löst sich die Substanz ohne Farbe.

Daß bei der Behandlung des Dimethylphloroglucinaldehyds mit Kali und Jodmethyl die Aldehydgruppe unverändert geblieben ist, beweist das leicht darstellbare

**Oxim.**

Um dieses zu erhalten, wird eine Lösung von 2 *g* Aldehyd in 15 $cm^3$ Alkohol unter Kühlung mit den erkalteten Lösungen von 1 *g* salzsaurem Hydroxylamin in 4 $cm^3$ Wasser und 3 *g* Kali in 5 $cm^3$ Wasser versetzt und 4 Stunden bei Wasserbadtemperatur am Rückflußkühler erhitzt. Man gießt dann in 50 $cm^3$ Wasser, säuert mit verdünnter Schwefelsäure schwach an und äthert aus. Das Oxim scheidet sich beim Verdunsten des Äthers kristallinisch aus. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Essigäther erhält man weiße Nadeln, die sich bei 189° zu zersetzen beginnen und bei 196° zu einer dunkelgelben Masse geschmolzen sind.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0·1865 *g* Substanz gaben 10 $cm^3$ trockenen Stickstoff bei 18° C. und 748 *mm* Druck.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_6O_2(CH_3)_4OHCH=NOH$ |
|---|---|---|
| N ............ | 6·09 | 6·23 |

Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat reagiert der Tetramethylphloroglucinaldehyd glatt als *o*-Oxyaldehyd und liefert ein

**Cumarin.**

Zur Darstellung desselben werden 2 *g* des Aldehyds mit 10 *g* Essigsäureanhydrid und 2 *g* Natriumacetat 6 Stunden lang im Ölbad auf 160 bis 180° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde sodann am Wasserbade mit 15 $cm^3$ Wasser so lange digeriert, bis alles in Lösung gegangen war. Den beim Abkühlen sich ausscheidenden Niederschlag kristallisiert man

mehrmals aus Methylalkohol um und erhält so schließlich in schlechter Ausbeute einen Körper vom Schmelzpunkt 205° bis 208°. Wie die Analyse zeigte, ist das entstandene Acetylprodukt ein Cumarin, das sich nach folgender Gleichung gebildet hat:

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I. 0·2005 *g* Substanz gaben 0·4923 *g* Kohlensäure und 0·1172 *g* Wasser.
II. 0·2033 *g* Substanz gaben 0·4956 *g* Kohlensäure und 0·1090 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

| | Gefunden I. | Gefunden II. | Berechnet für $C_6(CH_3)_4O_2C_3H_2O_2$ |
|---|---|---|---|
| C | 66·97 | 66·54 | 66·67 |
| H | 6·49 | 5·93 | 5·98 |

Dieses Cumarin wird in weitaus besserer, fast quantitativer Ausbeute erhalten, wenn man mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid ohne Zusatz von Natriumacetat die Substanz zirka 5 Stunden im Ölbad am Rückflußkühler kocht. Das Reaktionsprodukt wird in Wasser gegossen, wobei sofort ein kristallinischer, voluminöser Niederschlag ausfällt.

Die Versuche, aus dem Cumarin die Säure zu gewinnen, sind vorläufig gescheitert.

Der Tetramethylphloroglucinaldehyd hat also folgende Konstitution:

Er leitet sich von einem Tetrahydrobenzol ab und seine Eigenschaften differieren wesentlich von denen des

Methyl- und Dimethylphloroglucinaldehyds, die sich von einem normalen Benzolkern herleiten. Während die letzteren, wie Kerenyi gezeigt hat, unter Zersetzung schmelzen, bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat Pentaacetylderivate geben und man ihre Oxime mit salzsaurem Hydroxylamin bekommt, schmilzt der Tetramethylphloroglucinaldehyd unzersetzt innerhalb eines Grades, gibt nach der Perkin'schen Synthese ein Cumarin und das Oxim läßt sich nur so gewinnen, daß man aus dem Hydroxylaminchlorhydrate das Hydroxylamin mit Kali in Freiheit setzt.

## Kaliumsalz.

Der Tetramethylphloroglucinaldehyd läßt sich auch, wie ein spezieller Versuch zeigt, unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator titrieren.

0·2394 *g* Tetramethylphloroglucinaldehyd werden in absolutem Alkohol gelöst, mit einem abgemessenen Volumen $^1/_{10}$-Normalkalilauge versetzt und die überschüssige Kalilauge mit $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure zurücktitriert. Von der $^1/_{10}$-Normalkalilauge wurden 11·5 $cm^3$ verbraucht, entsprechend 0·240 *g* einer Substanz vom Äquivalentgewicht 210.

Ein weiterer Versuch hat gezeigt, daß die zur Neutralisation erforderliche Menge Kali die gleiche bleibt, auch wenn die Substanz in der alkalischen Lösung durch längere Zeit erwärmt wird. Es ist also der Tetramethylphloroglucinaldehyd als in der Wärme in alkalischer Lösung nicht veränderlich zu betrachten.

Es konnte auch ein sehr schön kristallisierendes Kaliumsalz dargestellt werden.

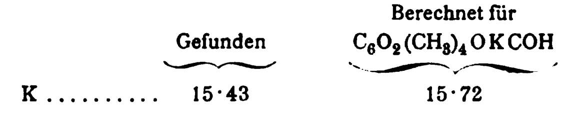
5 *g* Tetramethylphloroglucinaldehyd werden mit 2 *g* Kali (2 Moleküle Kali auf 1 Molekül Aldehyd) in wässeriger Lösung versetzt. Die Lösung wird auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Ausscheidung des Kaliumsalzes unter Hinzufügen einer geringen Menge Alkohol eingedampft. Das ausgeschiedene Salz wird abgesaugt und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert.

Man erhält so farblose Kristalle, deren Lösung auch beim Kochen mit überschüssiger Kalilauge farblos bleibt.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0·3102 *g* Substanz, im Vakuum zur Gewichtskonstanz gebracht, gaben 0·1054 *g* schwefelsaures Kalium.

In 100 Teilen:



| | Gefunden | Berechnet für $C_6O_2(CH_3)_4OKCOH$ |
|---|---|---|
| K .......... | 15·43 | 15·72 |

Für die stark saure Natur der Hydroxylgruppe spricht weiterhin folgender Versuch:

0·5 *g* Kalisalz wurden in Wasser gelöst und dann ungefähr eine halbe Stunde Kohlensäure eingeleitet. Die Prüfung mit Phenolphtaleïn zeigte neutrale Reaktion an. Es entsteht durch Kohlensäure keine Fällung und auch beim Schütteln mit Äther geht nichts in diesen über. Die Lösung wurde dann angesäuert und der entstandene Niederschlag in Äther aufgenommen, woraus der Tetramethylphloroglucinaldehyd (mit dem Schmelzpunkte 68 bis 70°) auskristallisiert. Das Kalisalz ist also durch Kohlensäure nicht zersetzt worden.

Diese Tatsachen sind sehr bemerkenswert und überraschend, da — wie ich später eingehender mitteilen werde — trotz der anscheinend starken Acidität dieser Verbindung bei allen Versuchen, das Kaliumsalz in einen Äther überzuführen, immer nur ein negatives Resultat erhalten wurde, indem bei den Alkylierungsversuchen in alkalischer Lösung anstatt des erwarteten Alkylproduktes stets das bereits erwähnte Kondensationsprodukt auftrat, welches (das sei vorausgeschickt) methoxylfrei ist. Es werden daher die einschlägigen Beobachtungen beim Kondensationsprodukt abgehandelt werden müssen.

Infolge der erwähnten Umstände waren also nur zwei Möglichkeiten für die Darstellung des Alkyläthers vorhanden, und zwar erstens die Behandlung der Substanz mit Alkohol und Salzsäure, zweitens die mit Diazomethan.

Erstere Reaktion ergab kein Resultat, insoferne die ursprüngliche Substanz unverändert blieb. (0·5 *g* wurden in 10 $cm^3$ absolutem Äthylalkohol gelöst und die Lösung am Rückflußkühler in der Kälte mit Salzsäuregas gesättigt, dann

eine Stunde in der Wärme und weitere 4 Stunden bei normaler Temperatur Salzsäuregas eingeleitet. Der Alkohol wurde im Vakuum abdestilliert; der Schmelzpunkt der zurückgewonnenen Verbindung lag bei 67 bis 69°.)

### Methyläther.

Tetramethylphloroglucinaldehyd reagiert mit Diazomethan sehr energisch. Nach Beendigung der Einwirkung wird die ätherische Lösung abdestilliert. Es hinterbleibt als Rückstand ein schwach gelblich gefärbter Sirup, der von feinen Kriställchen durchsetzt ist. Um die letzteren zu gewinnen, wurde die Masse auf eine poröse Tonplatte gestrichen, wodurch der Sirup aufgesogen wurde, die Kriställchen aber zurückblieben. Sie wurden aus Alkohol umkristallisiert und zeigten den Schmelzpunkt 100°. Die Methoxylbestimmung ergab folgendes Resultat.

0·2189 *g* im Vakuum getrocknete Substanz gaben nach Zeisel 0·2026 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{11}H_{13}O_3OCH_3$ |
|---|---|---|
| $OCH_3$ ....... | 12·21 | 13·48 |

Wenn die Zahlen auch nicht gut übereinstimmen, so ist damit doch die Bildung eines Methyläthers nachgewiesen.

Der aus der Tonplatte extrahierte Sirup schied nach längerer Zeit noch eine geringe Menge von Kristallen des Äthers ab, verfärbte sich aber allmählich bis dunkelrot. Auch durch Destillation im Vakuum gelang es nicht, aus dem Sirup nennenswerte Quantitäten des Äthers zu isolieren.

### Oxydation des Tetramethylphloroglucinaldehyds.

Die Versuche, den Aldehyd in die ihm entsprechende Carbonsäure überzuführen, hatten wohl nicht den gewünschten Erfolg; immerhin aber lieferten sie Resultate, deren Mitteilung sich als sehr wünschenswert erweist.

Das Kalisalz des Aldehyds wurde in Wasser gelöst, überschüssige Kalilauge dazugegeben und unter fortwährender Kühlung mit einer Lösung von Kaliumpermanganat versetzt. Auf 1 *g* Tetramethylphloroglucinaldehydkalium wurden 0·7 *g* Kaliumpermanganat genommen. Die ursprüngliche Grünfärbung der Lösung verschwand nach einiger Zeit. Die vom ausgeschiedenen Braunstein abfiltrierte wässerige Lösung wurde angesäuert, wobei ein starker, weißer Niederschlag ausfiel, welcher ausgeäthert wurde. Aus dem ätherischen Auszuge schieden sich schöne Kristalle in Form von glänzenden Schüppchen in guter Ausbeute ab, die stets einen Schmelzpunkt von zirka 100° zeigten. Das Schmelzen erfolgt unter lebhafter Gasentwicklung. Auch beim Versuche, den Körper in Alkohol oder Benzol zu lösen, zeigte sich beim Erwärmen deutliche Gasentwicklung. Das dabei entweichende Gas wurde wiederholt untersucht und durch Einleiten in Barytwasser als Kohlensäure erkannt. Erwärmt man nun die alkoholische Lösung so lange, bis keine Gasentwicklung mehr wahrnehmbar ist, so kristallisiert beim Erkalten dieser Lösung eine Substanz in körniger Form aus, welche konstant bei 204 bis 206° schmilzt und auch sonst die Eigenschaften des später zu beschreibenden Kondensationsproduktes zeigt. Ausbeute zirka 40%.

Zur genauen Identifizierung des so erhaltenen Körpers mit dem Kondensationsprodukte wurde er mittels Diazomethan in den Äther verwandelt, welcher sich mit dem später zu beschreibenden Äther des Kondensationsproduktes als identisch erwies. Der Schmelzpunkt des aus obigem Körper erhaltenen Äthers lag bei 163 bis 165°. Der Mischschmelzpunkt mit einem aus dem Kondensationsprodukte dargestellten Äther war ebenfalls 163 bis 165°.

Die Methoxylbestimmung ergab folgende Zahlen:

0·1999 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·1318 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{21}H_{25}O_5OCH_3$ |
|---|---|---|
| $OCH_3$ ....... | 8·55 | 7·98 |

Nach dem in der Einleitung bereits Gesagten hat die Erklärung des Entstehens des Kondensationsproduktes bei der Oxydation des Tetramethylphloroglucinaldehyds gar keine Schwierigkeit. Viel komplizierter gestaltet sich die Aufklärung des Zwischenproduktes, welches bei ungefähr 100° schmilzt und Kohlensäure abspaltet. Zur Entscheidung dieser Frage bedarf es einer gründlichen experimentellen Bearbeitung des Gegenstandes.

Es ist vorerst noch fraglich, ob ein chemisches Individuum oder ein Gemisch verschiedener Verbindungen vorliegt. Es könnte z. B. ein Gemisch von Säure und Aldehyd vorhanden sein; die Säure würde dann Tetramethylphloroglucin liefern und damit wären die Schwierigkeiten behoben. Man kann aber auch Verbindungen von Säure mit Aldehyd konstruieren, welche unter Eliminierung von Kohlensäure das Kondensationsprodukt liefern könnten.

## Aufarbeitung von II.

### Isolierung des Kondensationsproduktes.

Wie oben erwähnt, wird bei der Behandlung des Dimethylphloroglucins mit Kalilauge und Jodmethyl aus dem ätherischen Auszuge des neutralen Reaktionsgemisches eine braune, ziemlich schmierige Masse in schlechter Ausbeute erhalten, welche einen vom Tetramethylphloroglucinaldehyd verschiedenen festen Körper enthält. Dieser läßt sich rein darstellen, wenn man die schmierige Masse mit Benzol anrührt und die ausgeschiedenen Kristalle aus Benzol umkristallisiert. Man erhält so eine Substanz, die sich in Alkohol und in Äther leicht, in Benzol aber schwer löst und den konstanten Schmelzpunkt 205 bis 210° besitzt.

Bei dem merkwürdigen Verlaufe der bei der Entstehung des Kondensationsproduktes in Betracht kommenden Reaktionen wäre eine Identifizierung der Verbindung schwierig, wenn man nur auf die bisher erwähnten Konstanten des Kondensationsproduktes angewiesen wäre. Es muß aber schon jetzt im voraus hervorgehoben werden, daß glücklicherweise dieses Kondensationsprodukt sich mit Diazomethan sehr leicht

und nahezu quantitativ methylieren läßt, daß der Methyläther ein großes Kristallisationsvermögen, einen sehr schönen, konstanten Schmelzpunkt besitzt und es infolgedessen möglich ist, die Bildung des Kondensationsproduktes nicht nur durch die Konstanten der Substanz selbst, sondern auch durch die Analysenzahlen und Konstanten des Methyläthers sicher festzustellen.

Dieser Äther entsteht sehr leicht und quantitativ bei der Einwirkung von Diazomethan. Er hinterbleibt beim Abdestillieren des überschüssigen Diazomethans als kristallinische Masse, welche sich aus Alkohol sehr gut reinigen läßt. Die Kristalle zeigen einen konstanten Schmelzpunkt von 163° bis 164° und die Analysen weisen auf die Formel

$$C_{21}H_{25}O_5(OCH_3)$$

hin.

Mein weiteres Streben ging nun dahin, die qualitative und quantitate Ausbeute an Kondensationsprodukt zu verbessern. Die diesbezüglichen Versuche ergaben das Resultat, daß die Ausbeute von der Dauer der Einwirkung von Kali und Jodmethyl auf den Dimethylphloroglucinaldehyd abhängig ist. So konnte ich z. B. nach 5 Tagen aus 30 *g* Dimethylphloroglucinaldehyd 14 *g* des Kondensationsproduktes neben Tetramethylphloroglucinaldehyd erhalten. Allerdings war dabei die Qualität und Quantität des letzteren bedeutend schlechter geworden.

Nachdem nun aber, wie schon oben erwähnt, sicher festgestellt worden war, daß schon in den ersten Stadien der Einwirkung fast quantitativ der Tetramethylphloroglucinaldehyd sich bildet, so war die Annahme berechtigt, daß das Nebenprodukt sein Entstehen der Einwirkung von Kali und Jodmethyl auf den vorher entstandenen Tetramethylphloroglucinaldehyd verdankt. Ein direkter Versuch ergab die Richtigkeit dieser Annahme.

Es konnte sogar auf dem Wege der

### Einwirkung von Dimethylsulfat auf das Kaliumsalz des Tetramethylphloroglucinaldehyds

eine sehr einfache und gute Methode zur Darstellung des Kondensationsproduktes gewonnen werden.

5 *g* Kalisalz des Tetramethylphloroglucinaldehyds werden in wässeriger Lösung mit einem Überschusse von Dimethylsulfat versetzt, dann wird noch reichlich Wasser dazugegeben und das Reaktionsgemisch einen Tag in der Kälte stehen gelassen. Die ausgeschiedenen weißen Kristalle werden abgesaugt, aus Benzol umkristallisiert. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 202 bis 205°, sie geben mit Kalilauge eine gelbe Lösung. Zur genauen Identifikation mit dem Kondensationsprodukte wird die Substanz mit Diazomethan in den Äther übergeführt. Der Schmelzpunkt des Äthers liegt bei 163 bis 164°. Der Mischschmelzpunkt mit dem früher dargestellten Methyläther des Kondensationsproduktes war gleichfalls 163 bis 164°.

Die Methoxylbestimmung gab folgende Zahlen:

0·1890 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·1204 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{21}H_{25}O_5(OCH_3)$ |
|---|---|---|
| $OCH_3$ ....... | 8·37 | 7·98 |

Für den Fall, der manchmal eintritt, daß die erste Ausscheidung aus der wässerigen Lösung zu niedrig schmilzt, muß man diese noch einmal mit Kalilauge und Dimethylsulfat behandeln, um eine gute Ausbeute, die etwa 70% beträgt, zu erlangen. Daß keine gewöhnliche Alkylierung bei dieser Operation stattfinden kann, war dadurch erwiesen, daß die Substanz sich als methoxylfrei erwies. Immerhin mußte man aber bei der Natur des Ausgangsmateriales auch an eine Kernmethylierung denken. Andrerseits lag aber die Möglichkeit vor, daß es sich nur um eine gewöhnliche Kondensation handelt, welche unter Einwirkung des Kalis, der entstehenden Jodwasserstoff-, respektive Schwefelsäure oder auch der Wärme allein sich einstellt.

Um die Verhältnisse genau zu ermitteln, wurden folgende drei Versuche angestellt.

Je 1 *g* Tetramethylphloroglucinaldehyd wurde in 50 $cm^3$ Methylalkohol gelöst und mit 50 $cm^3$ Wasser verdünnt. Die Lösung I wurde ohne weiteren Zusatz der Kondensation über-

lassen. Zur Lösung II wurden 2 Moleküle Dimethylsulfat, zur Lösung III 2 Moleküle Ätzkali zugefügt. Die Lösungen I und II trübten sich nach kurzer Zeit und es schieden sich allmählich feine Nädelchen aus. Diese nahmen mit der Zeit an Größe zu und erreichten nach zirka 14 Stunden eine Länge von 3 *cm*. Vielfach waren sie gekrümmt und federfahnenartig gruppiert. Die Lösung III blieb vollständig unverändert. Daraus konnte man schließen, daß in alkalischer Lösung keine Kondensation eintritt.

Ging die Kondensation in methylalkoholischer Lösung ohne jeden Zusatz vor sich, so konnte man die Möglichkeit erwägen, denselben Effekt durch Kochen mit Wasser allein in kürzerer Zeit erzielen zu können. Der Versuch gelang vollständig und das Ergebnis war in jeder Hinsicht zufriedenstellend. Dauerte es bei den früheren Verfahren einige Tage, bis die Kondensation beendet war, so geschah dies jetzt in einigen Minuten. Dabei litt die Qualität des erhaltenen Produktes nicht im geringsten. Nachfolgend der Versuch.

1 *g* Tetramethylphloroglucinaldehyd wurde pulverisiert und mit 100 $cm^3$ Wasser gekocht. Zunächst trat Schmelzen des Aldehyds zu Öltröpfchen ein. Allmählich wurde die Flüssigkeit trübe und es schieden sich rasch Kriställchen aus. Nachträgliche Zugabe von zweimal 50 $cm^3$ Wasser brachte diese nicht zur Lösung. Die Kristalle wurden abgesaugt und zeigten den Schmelzpunkt von 212 bis 214°. Die Ausbeute betrug zirka 0·7 *g*.

Damit war die Art der Bildung dieser Substanz aufgeklärt, eine bequeme und gute Methode zur Darstellung derselben gewonnen und es blieb nur die Bestimmung der Zusammensetzung und der Ermittlung der Konfiguration übrig.

---

## II. Über ein Kondensationsprodukt des Tetramethylphloroglucinaldehyds.

Von **Wilhelm Reismann.**

Zunächst hat es sich darum gehandelt, ein anderes Lösungsmittel für die Substanz zu eruieren, als das von Rona

in Anwendung gebrachte Benzol. Die Verbindung war, aus Benzol umkristallisiert, immer noch etwas klebrig und besaß einen Stich ins Gelbliche. Der Schmelzpunkt lag bei 210° bis 212°. Am geeignetsten zur Reinigung erwiesen sich Chloroform und Petroläther. Im ersteren außerordentlich leicht löslich, wurde die Substanz durch langsames Zutropfen des letzteren ausgeschieden. Es bildeten sich hiebei nadelförmige Kriställchen, die zuweilen zu Drusen vereinigt waren. Sie hatten vollständig weiße Farbe, die Lauge war jedoch gelbgefärbt. Durch mehrmaliges Umkristallisieren auf oben erwähnte Weise stieg der Schmelzpunkt bis auf 217°. Bei zu raschem Zusatz des Petroläthers schied sich das Kondensationsprodukt aus der Chloroformlösung amorph und klebrig aus.

In der Folge konnte der Körper auch aus Methylalkohol unter Zusatz einer Spur Salzsäure ohne Zersetzung umkristallisiert werden bis zum konstanten Schmelzpunkt von 217°.

Dieses und das mit Hilfe von Chloroform und Petroläther umkristallisierte Produkt wurden der Analyse unterworfen. Dieselbe mußte langsam und mit großer Vorsicht ausgeführt werden.

I. 0·1947 *g* Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0·4813 *g* Kohlensäure und 0·1255 *g* Wasser.
II. 0·2010 *g* Substanz gaben 0·4963 *g* Kohlensäure und 0·1253 *g* Wasser.
III. 0·1943 *g* Substanz gaben 0·4817 *g* Kohlensäure und 0·1263 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | III. |
| C | 67·41 | 67·34 | 67·61 |
| H | 7·16 | 6·93 | 7·22 |

In 100 Teilen:

| | Gefunden im Mittel | Berechnet für $C_{21}H_{26}O_6$ |
|---|---|---|
| C | 67·45 | 67·38 |
| H | 7·10 | 6·95 |

Um einen Anhaltspunkt für die Größe des Moleküls zu erhalten, wurde eine Molekulargewichtsbestimmung nach der

Siedepunktsmethode durchgeführt. Als Lösungsmittel der Substanz diente Chloroform. Dieses wurde mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen destilliert. Die Substanz selbst wurde in Pastillen gepreßt und dann gewogen.

0·3427 *g* abgewogene Substanz.
39·85 *g* Chloroform.
Die Siedepunktserhöhung $(t-t_0) = 0 \cdot 8°$.

$$M = \frac{100k.S}{L(t-t_0)} = \frac{100.36 \cdot 6.0 \cdot 3427}{39 \cdot 85 \times 0 \cdot 8} = 393.$$

Wie zu ersehen ist, stimmen die gefundenen Zahlen auf die Formel $C_{21}H_{26}O_6$.

| | Gefunden | Berechnet für $C_{21}H_{26}O_6$ |
|---|---|---|
| Molekulargewicht.. | 393 | 374 |

Diese Formel wird durch die Analyse des

**Methyläthers**

wesentlich gestützt.

4 *g* Kondensationsprodukt, in trockenem Äther gelöst, werden mit einer Partie Diazomethan (entsprechend 8 $cm^3$ Nitrosomethylurethan) versetzt; die Reaktion ist ungemein lebhaft und nimmt bis zum Schluß an Heftigkeit nur wenig ab. Die Gelbfärbung bleibt noch nach 6 Stunden bestehen und ein Überschuß an Diazomethan ist noch vorhanden, da der abdestillierte Äther noch Gelbfärbung zeigt. Aus dem ätherischen Rückstande scheiden sich sehr schöne, farblose Kristalle aus, die aus Alkohol umkristallisiert und bei Wasserbadtemperatur getrocknet werden. Die Menge betrug 3·2 *g*. Der Schmelzpunkt lag konstant bei 163 bis 164°.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Körpers ergab folgende Zahlen:

I. 0·2106 *g* Substanz gaben 0·5264 *g* Kohlensäure und 0·1937 *g* Wasser.
II. 0·2036 *g* Substanz gaben 0·5099 *g* Kohlensäure und 0·1282 *g* Wasser.
III. 0·2015 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·1302 *g* Jodsilber.
IV. 0·1987 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·1180 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | | | Berechnet für $C_{21}H_{25}O_5(OCH_3)$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | I. | II. | III. | IV. | |
| C | 68·16 | 68·30 | — | — | 68·04 |
| H | 7·37 | 6·99 | — | — | 7·21 |
| $OCH_3$ | — | — | 8·57 | 7·94 | 7·98 |

Es möge hier noch erwähnt werden, daß dieser Äther auch mit Hydroxylaminchlorhydrat bei Gegenwart von Natriumbicarbonat oder Natriummethylat zu reagieren scheint und daß ein konstant bei 182° schmelzender stickstoffhaltiger Körper erhalten werden konnte. Aus Mangel an Material ist diese Reaktion vorläufig nicht weiter studiert worden, zumal eine genaue, ausführliche Durchforschung aller sekundären Phloroglucinderivate in Bezug auf Oximbildung noch immer aussteht.

Bei der leichten Alkylierbarkeit mit Diazomethan mußte, wenn dieselbe von einem Phenolhydroxyl herrühren würde, derselben eine ebenso leichte Acetylierbarkeit entsprechen. Dies ist nun, wie ein in dieser Richtung angestellter Versuch zeigte, nicht der Fall.

1 *g* Kondensationsprodukt wird mit 1 *g* Natriumacetat in 10 $cm^3$ Essigsäureanhydrid gelöst und eine halbe Stunde am Steigrohr auf dem Drahtnetze gekocht. Beim Ausgießen des Reaktionsgemisches in Wasser fällt sogleich ein schön kristallisierter Körper aus, der, aus Benzol umkristallisiert und getrocknet, den Schmelzpunkt 206 bis 208° zeigt. Zur genauen Identifikation mit dem Kondensationsprodukte wurde der Körper mittels Diazomethan in den Äther übergeführt.

Der Schmelzpunkt dieses Äthers ist 163 bis 166°. Der Mischschmelzpunkt mit früher dargestelltem Äther des Kondensationsproduktes liegt bei 163 bis 166°.

Die Methoxylbestimmung nach Zeisel ergab folgende Zahlen.

0·1752 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·1113 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{21}H_{25}O_5(OCH_3)$ |
|---|---|---|
| $OCH_3$ | 8·42 | 7·98 |

Man könnte nun an eine stark acide Hydroxylgruppe denken, welche allerdings mit Diazomethan sich alkylieren, aber mit Essigsäureanhydrid sich nicht acetylieren müßte. Als Konsequenz dieser Auffassung würde sich die Forderung einer leichteren Verseifbarkeit des Methyläthers ergeben. Die leichte Verseifbarkeit konnte nun tatsächlich, wie weiter unten berichtet werden soll, konstatiert werden.

---

Entsprechend der oben aufgestellten Formel $C_{21}H_{26}O_6$ müßte aus 2 Molekülen Tetramethylphloroglucinaldehyd der Komplex $H_2CO_2$ abgespalten werden, entsprechend der Gleichung:

$$2\,C_{11}H_{14}O_4 - H_2CO_2 = C_{21}H_{26}O_6.$$

Es wurde zunächst daran gedacht, daß möglicherweise bloß Abspaltung von Kohlensäure eingetreten sei. Ein Versuch, den ich diesbezüglich angestellt habe, ergab ein unbefriedigendes Resultat insofern, als die Gewichtszunahme des Kaliapparates zu gering war. Weitere Anhaltspunkte ergaben sich jedoch aus der Beobachtung, daß die Laugen, welche aus der Kondensation des Tetramethylphloroglucinaldehyds durch Kochen mit Wasser erhalten wurden, bei weiterer Konzentration sauer reagierende Dämpfe liefern, welche einen stechenden Geruch aufweisen.

In dieser Säure konnte man schon der oben gegebenen Gleichung nach Ameisensäure vermuten. Qualitative Versuche, namentlich die stark reduzierende Wirkung auf ammoniakalische Silberlösung, standen damit in Einklang. Es war daher mein Streben dahin gerichtet, dieses wichtige Resultat durch Darstellung und Analyse des Baryumsalzes der Ameisensäure festzustellen.

Zu diesem Zwecke wurde eine größere Menge Tetramethylphloroglucinaldehyds durch Kochen mit Wasser ins Kondensationsprodukt verwandelt, die Lauge mit Baryumcarbonat geschüttelt und die filtrierte Lösung eingedampft. Da neben der Ameisensäure noch kleine Mengen Kondensationsprodukt, beziehungsweise Tetramethylphloroglucinaldehyd in Form ihrer Baryumverbindungen in Lösung geblieben waren, mußte man das ameisensaure Baryum durch wiederholtes Umkristallisieren

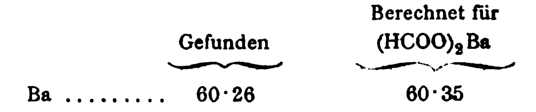
aus Wasser reinigen. Doch war es dadurch sehr zweifelhaft geworden, ob ein analysenreines Produkt zu erhalten wäre. Es mußte daher ein anderer Weg eingeschlagen werden.

Nach dem Kochen des Tetramethylphloroglucinaldehyds mit Wasser am Rückflußkühler und nach dem Abdestillieren der Lauge im Vakuum wurde das Destillat, welches vollkommen farblos war, mit überschüssigem Baryumcarbonat auf dem Wasserbad eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und abfiltriert. Die wässerige Lösung, über konzentrierter Schwefelsäure ins Vakuum gestellt, lieferte Kristalle, welche bei zirka 150° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und analysiert wurden.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0·2594 *g* Substanz gaben 0·2659 *g* Baryumsulfat.

In 100 Teilen:



| | Gefunden | Berechnet für $(HCOO)_2Ba$ |
|---|---|---|
| Ba ......... | 60·26 | 60·35 |

Dadurch ist der Nachweis erbracht, daß das Kondensationsprodukt aus 2 Molekülen Tetramethylphloroglucinaldehyd unter Abspaltung von einem Molekül Ameisensäure entstanden ist.

Um Anhaltspunkte über die Konfiguration des Kondensationsproduktes zu gewinnen, habe ich die

**Spaltung,**

welche dasselbe durch Kali erleidet, genauer studiert. Bevor wir aber darauf eingehen, müssen wir einer sehr interessanten Reaktion des Kondensationsproduktes gedenken. Dasselbe löst sich nämlich in Alkali mit intensiv gelber Farbe auf. Die gelbe Färbung ist auch an der Haut sehr deutlich zu bemerken, wenn nur die geringste Spur der Lösung mit derselben in Berührung kommt. Außerdem tritt die gelbe Färbung, wenn auch nicht so intensiv, ohne jeden Zusatz auch in der alkoholischen Lösung auf; es ist infolgedessen nicht sehr leicht, ein absolut weißes Produkt aus Alkohol zu erhalten. Ja selbst beim Umkristallisieren

aus Benzol genügt eine geringe Spur Feuchtigkeit, um eine schwache Gelbfärbung der Lösung zu verursachen. Diese Färbung ist außerordentlich empfindlich und es hat sich schon durch diese Reaktion das Vorhandensein des in Frage stehenden Körpers fast immer mit großer Sicherheit voraussagen lassen. Bei längerem Stehen der alkalischen Lösung des Kondensationsproduktes verschwindet die Gelbfärbung von selbst. Schneller geht dies vor sich, wenn man die gelbe Lösung eindampft. Dabei erhielt ich eine kristallinische Verbindung, welche rein dargestellt werden konnte und sich bei der Untersuchung als das schon beschriebene Kaliumsalz des Tetramethylphloroglucinaldehyds erwies.

Ein titrimetrischer Versuch in der Wärme ergab, daß bei dieser Zersetzung 2 Moleküle Ätzkali verbraucht wurden.

0·1950 *g* wurden mit einem Überschusse von $^1/_{10}$ normaler Kalilauge versetzt und dann eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Zurücktitrieren unter Zusatz von Phenolphtaleïn ergab sich ein Verbrauch von 10·3 $cm^3$ $^1/_{10}$ normaler Kalilauge.

[Gefunden 0·0567 *g* KOH statt der auf 2 Moleküle berechneten 0·0568 *g*].

Ob das schon oben erwähnte Kaliumsalz des Tetramethylphloroglucinaldehyds das bei dieser Zersetzung einzig auftretende Produkt ist oder nicht, sollte ein weiterer Versuch zeigen.

3 *g* Kondensationsprodukt wurden mit einer Lösung von 6 *g* Ätzkali in 150 $cm^3$ Wasser am Wasserbad eingedampft, bis Ausscheidung von Kristallen begann, wobei eine große Menge von glänzenden Kristallblättern sich aus der konzentrierten Lauge ausschied. Die Kristalle erwiesen sich bei der Untersuchung als das Kaliumsalz des Tetramethylphloroglucinaldehyds. Nach dem Ansäuern ihrer Lösung konnte Tetramethylphloroglucinaldehyd erhalten werden. Die vom Kaliumsalz des Tetramethylphloroglucinaldehyds abgesaugte Lauge ließ ich nach weiterem Einengen einige Zeit stehen.

In diesem Stadium nun zeigte sich, daß aus der konzentrierten wässerigen ätzkali- und kaliumcarbonathaltigen

Lösung sich neben einigen Kriställchen von Tetramethylphloroglucinaldehydkalium ein gelbgefärbtes Öl abschied. Beim Absaugen blieben die Kriställchen auf dem Leinwandfilter zurück, wodurch sich das Gewicht des Kaliumsalzes des Tetramethylphloroglucinaldehyds auf 1·8*g* erhöhte, eine Menge, welche bei Wiederholung des gleichen Versuches stets wieder erhalten wurde. Das oberwähnte, gelbe Öl besteht im wesentlichen aus dem Kaliumsalz des zweiten Spaltproduktes, welches daraus durch Ansäuern mit Salzsäure als fester Körper ausgeschieden werden kann. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol zeigte die Substanz einen Schmelzpunkt von 192°. Die Ausbeute betrug 1·2*g*. Aus siedender Benzollösung kristallisierte sie in glänzenden Nadeln. In Methylalkohol sehr leicht löslich, kristallisierte sie daraus in flachen, durchsichtigen Plättchen. Durch Silbernitrat in ammoniakalischer Lösung tritt auch beim Erwärmen keine Reduktion ein.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

I. 0·1776*g* Substanz gaben 0·4293*g* Kohlensäure und 0·1149*g* Wasser.
II. 0·2009*g* Substanz gaben 0·4552*g* Kohlensäure und 0·1385*g* Wasser.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | |
|---|---|---|
| | I. | II. |
| C .......... | 65·93 | 66·30 |
| H .......... | 7·47 | 7·66 |

Diese Zahlen entsprechen der Zusammensetzung des Tetramethylphloroglucins.

In 100 Teilen:

| | Gefunden im Mittel | Berechnet für $C_{10}H_{14}O_3$ |
|---|---|---|
| C ............ | 66·11 | 65·93 |
| H ............ | 7·56 | 7·69 |

Da jedoch der gefundene Schmelzpunkt etwas höher liegt als er bisher angegeben ist (Reisch[1] 187 bis 188°), wurde zur

[1] Monatshefte für Chemie, *20,* 493 und 499 (1898).

sicheren Identifizierung der Methyläther und das für das Tetramethylphloroglucin so charakteristische Dibromprodukt dieses Äthers dargestellt.

Ersterer wurde durch Methylierung mit Diazomethan erhalten. Die Reaktion ging glatt und quantitativ von statten. Das Produkt zeigte seinen Schmelzpunkt bei 63 bis 64° (Reisch[1] 63°). Die Methoxylbestimmung lieferte folgenden Wert:

0·1713 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·2146 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{10}H_{13}O_2.OCH_3$ |
|---|---|---|
| $OCH_3$ ....... | 16·54 | 17·03 |

Um das Dibromprodukt des Äthers darzustellen, wurde 1 *g* Äther in 10 $cm^3$ Eisessig gelöst und 7·5 *g* Brom, mit Eisessig verdünnt, zugefügt. Es trat Entfärbung ein. Im Vakuum über Kalk kristallisierten aus dem Reaktionsgemische farblose Nadeln. Aus absolutem Alkohol umkristallisiert, zeigten sie einen Schmelzpunkt von 95° (Herzig und Theuer[2] 95°).

Damit ist das zweite Spaltprodukt des Kondensationsproduktes mit Sicherheit als Tetramethylphloroglucin erwiesen.

Durch Einwirkung von Ätzkali wird somit das Kondensationsprodukt im Sinne der Gleichung:

$$C_{21}H_{26}O_6 + 2KOH = H_2O + C_6(CH_3)_4O_2(COH)OK + \\ + C_6(CH_3)_4HO_2OK$$

zersetzt.

## Synthese aus den Spaltprodukten.

Mit derselben Leichtigkeit wie aus Tetramethylphloroglucinaldehyd bildet sich das Kondensationsprodukt aus seinen zwei Spaltprodukten. Nachfolgend der Versuch.

1 *g* Tetramethylphloroglucinaldehyd und 0·87 *g* Tetramethylphloroglucin, entsprechend den molekularen Mengen, wurden gemischt und fein pulverisiert. Das Gemisch wurde in

[1] Monatshefte für Chemie, *20*, 498 (1898).

[2] Monatshefte für Chemie, *20*, 858 (1898).

Wasser suspendiert und unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure am Rückflußkühler einige Minuten gekocht. Zunächst bemerkte man neben unverändertem Tetramethylphloroglucin zu Öltröpfchen geschmolzenen Aldehyd. Die Menge desselben nahm bei weiterem Kochen zusehends ab, bis schließlich die Öltröpfchen völlig verschwunden waren und homogene Kristalle sich ausgebildet hatten. Sie wurden abgesaugt, aus Methylalkohol umkristallisiert und zeigten einen Schmelzpunkt von 214 bis 216°.

Die Bildung und Spaltung der Verbindung ist außerordentlich einfach und glatt nach folgendem Schema zu erklären.

$(CH_3)_2$ $(CH_3)_2$ $(CH_3)_2$ $(CH_3)_2$
O= -OH + O= =O ⇄ O= -OH O =O + $H_2O$.
$(CH_3)_2$ [O] CH $[H_2]$ $(CH_3)_2$ $(CH_3)_2$ CH $(CH_3)_2$
O O O O

## Zersetzung des Äthers.

Eine der vorhin angeführten Spaltung des Kondensationsproduktes analoge des Äthers hätte einen Hinweis auf die Stellung des Hydroxyls liefern müssen. Leider sind die diesbezüglichen Versuche gescheitert, da der Äther in wässerigem Kali unlöslich, bei Zugabe von Methylalkohol zuerst verseift und dann gespalten wird, so daß dieselben Spaltprodukte erhalten werden wie beim Kondensationsprodukte selbst. Auch in quantitativer Hinsicht verlief die Spaltung ganz analog.

Der Versuch zur

## Verseifung des Äthers

in saurer Lösung ergab entsprechend der Haltbarkeit des Produktes ein rein positives Resultat. Der Äther wurde mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt und durch einige Minuten auf Wasserbadtemperatur erhitzt. Die Lösung wurde sodann in Wasser gegossen, worauf sich Kristalle ausschieden. Diese zeigten, aus Methylalkohol umkristallisiert, einen Schmelzpunkt von 208°. Das Verhalten beim Schmelzen sowie die anderen Reaktionen waren dieselben, wie sie das Kondensationsprodukt zeigt.

### Reduktionsprodukt.

Eine wesentliche Stütze für die oben aufgestellte Strukturformel konnte sowohl durch das analytische sowie synthetische Studium des Reduktionsproduktes beigebracht werden. Das Kondensationsprodukt wurde in folgender Weise ins Reduktionsprodukt umgewandelt.

1 *g* Kondensationsprodukt wird in 15 $cm^3$ starker Kalilauge gelöst, Zinkstaub zugegeben und mit Wasser verdünnt. Es trat schwache Erwärmung ein und die anfangs entstandene Gelbfärbung verschwand bald. Nach vollständiger Entfärbung wurde der Zinkstaub abfiltriert und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert, wobei sich Kristalle in Form feiner Nädelchen ausschieden. Diese zeigten, aus Benzol umkristallisiert, einen Schmelzpunkt von 170 bis 171°. In Methylalkohol ist der Körper schwer löslich. Aus einem Gemisch von Benzol und Methylalkohol umkristallisiert, stieg der Schmelzpunkt auf 173°. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

I. 0·2028 *g* Substanz gaben 0·4970 *g* Kohlensäure und 0·1380 *g* Wasser.
II. 0·2044 *g* Substanz gaben 0·5012 *g* Kohlensäure und 0·1393 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

| | Gefunden I. | Gefunden II. | Berechnet für $C_{21}H_{28}O_6$ |
|---|---|---|---|
| C | 66·85 | 66·87 | 67·02 |
| H | 7·56 | 7·57 | 7·45 |

### Synthese des Reduktionsproduktes.

Versuch I. 0·5 *g* Tetramethylphloroglucin wurde mit 0·25 $cm^3$ Formalin versetzt, zirka 2 $cm^3$ konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt und auf zirka 40° erwärmt. Die Lösung, in Wasser gegossen, schied ein öliges Produkt ab, welches bald erstarrte. Dieses, aus heißem Methylalkohol umkristallisiert, lieferte beim Erkalten feine Nädelchen, deren Schmelzpunkt bei 173° beobachtet wurde.

Versuch II. 0·5 *g* Tetramethylphloroglucin wird in Methylalkohol gelöst, 0·5 $cm^3$ Formaldehyd und 1 $cm^3$ starke Kalilauge zugefügt und das Ganze mäßig erwärmt. Die ursprünglich gelbe Lösung entfärbt sich beim Erwärmen vollkommen. Nach Ansäuern mit Salzsäure schied sich sofort ein weißer Körper aus, der nach dem Abfiltrieren harzig war. In Methylalkohol gelöst und mit wenig Wasser versetzt, schied er sich in feinen Nädelchen aus. In Benzol leicht löslich, wurde er durch Zugabe von Methylalkohol ausgefällt und zeigte einen Schmelzpunkt von 173°.

Versuch III. Tetramethylphloroglucin wurde in Wasser suspendiert, Formaldehyd zugesetzt und hierauf am Rückflußkühler kurze Zeit gekocht. Die Umwandlung ins Reduktionsprodukt ging glatt und quantitativ vor sich.

In allen diesen Fällen konnte die Identität dieser Körper auch durch einen Mischschmelzpunkt mit dem durch Ätzkali und Zinkstaub erhaltenen Reduktionsprodukte festgestellt werden.

## Äther des Reduktionsproduktes.

Nach dem Ergebnisse der Analysen sind somit in das Kondensationsprodukt zwei Wasserstoffe eingetreten, andrerseits konnte durch die Ätherifizierung des Reduktionsproduktes die Bildung einer früher nicht vorhandenen Hydroxylgruppe nachgewiesen werden.

0·8825 *g* Reduktionsprodukt wurden in ätherischer Lösung in einer gewogenen Glasschale mit Diazomethan methyliert, nach Beendigung der Reaktion der überschüssige Schwefeläther abgedampft und der auskristallisierte Körper im Vakuum getrocknet. Die Gewichtszunahme der Glasschale betrug 0·076 *g*. Der Bildung eines Diäthers müßte eine Gewichtszunahme von 0·0656 *g* entsprechen. Die Substanz stellt, durch Umkristallisieren aus Methylalkohol gereinigt, derbe Nadeln dar, die einen Schmelzpunkt von 81° zeigen.

Durch eine Methoxylbestimmung konnte die Anwesenheit zweier Methoxylgruppen nachgewiesen werden.

0·2040 *g* im Vakuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben nach Zeisel 0·2385 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{21}H_{26}O_4(OCH_3)_2$ |
|---|---|---|
| $OCH_3$ ....... | 15·43 | 15·34 |

Demnach hat eines der bei Reduktion eintretenden Wasserstoffatome eine Carbonylgruppe in —C(OH)— umgewandelt und es ergibt sich für das Reduktionsprodukt, von der früher angeführten Formel ausgehend, folgendes Schema:

OH O ... CH + $H_2$ = OH HO ... $CH_2$

Die bei der Methoxylbestimmung aus obigem Äther erhaltene Verbindung erwies sich nicht als zurückgebildetes Reduktionsprodukt, sondern es war ein Anhydrid entstanden, in dem unter der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure unter Ringschluß Wasserabspaltung erfolgte. Derselbe Körper konnte auch aus dem Reduktionsprodukte direkt mit konzentrierter Schwefelsäure gewonnen werden. Zu diesem Zweck wurde 1 *g* Reduktionsprodukt mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt und durch einige Minuten auf Wasserbadtemperatur erwärmt. Ein zu starkes Erhitzen muß wegen Gefahr einer Zersetzung der Substanz vermieden werden. Beim Eingießen der Flüssigkeit in Wasser schieden sich sofort nadelförmige Kriställchen ab, welche, aus Alkohol umkristallisiert, einen konstanten Schmelzpunkt von 190° zeigten.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz lieferte folgende Daten:

0·2145 *g* Substanz gaben 0·5522 *g* Kohlensäure und 0·1457 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{21}H_{26}O_5$ |
|---|---|---|
| C .......... | 70·21 | 70·39 |
| H .......... | 7·54 | 7·29 |

Der Körper ist im Sinne folgender Gleichung entstanden zu denken:

[OH] [H]O C $H_2$ = O C $H_2$

Derselbe Körper entsteht auch nach dem bei der Acetylierung üblichen Verfahren. Zu diesem Zwecke wurde $^1/_2$ *g* Reduktionsprodukt mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid und $^1/_4$ *g* Natriumacetat versetzt, durch zirka 4 Stunden zum Kochen erhitzt und die Lösung in Wasser gegossen. Es schieden sich Öltröpfchen ab, die jedoch bald kristallinisch erstarrten. Dieselben, aus Alkohol umkristallisiert, zeigten einen Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt von 190°.

Mit Rücksicht auf das Ergebnis dieses Versuches unterblieb die ursprünglich geplante reduzierende Acetylierung des Kondensationsproduktes, da auch hier jetzt nur das Anhydrid zu erwarten war. Hingegen hätte die reduzierende Acetylierung des Äthers des Kondensationsproduktes noch immer einiges Interesse beansprucht. Dieser Versuch soll gelegentlich nachgetragen werden.

Es wäre nur noch zu bemerken, daß man mit Rücksicht auf die leichte Bildung dieses Anhydrids die Bedingungen, unter welchen man das Reduktionsprodukt synthetisch aus Tetramethylphloroglucin, Formaldehyd und konzentrierter Schwefelsäure erhält, bezüglich der Temperatur genau einhalten muß. Das Erhitzen über 40° ist zu vermeiden, da man sonst statt des primär auftretenden Reduktionsproduktes das durch Wasserabspaltung sekundär gebildete Anhydrid erhält.

---

Zum Schlusse muß ich noch einer Substanz gedenken, welche bei längerer Dauer der Alkylierung mit Kali und Jodmethyl neben dem eigentlichen Kondensationsprodukt und dem Tetramethylphloroglucinaldehyd bisweilen erhalten wurde und bei der Behandlung des Sirups mit Methylalkohol sich als schwer löslich ausgeschieden hat. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Methylalkohol schied sich dieser Körper in

schönen, seidenglänzenden Kristallnadeln aus, welche einen Schmelzpunkt von 173° zeigten. Das Produkt erwies sich als ein Methyläther und ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0·2000 *g* Substanz gaben 0·5031 *g* Kohlensäure und 0·1203 *g* Wasser.
II. 0·2027 *g* Substanz gaben 0·5098 *g* Kohlensäure und 0·1232 *g* Wasser.
III. 0·1103 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·0777 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | III. |
| C .......... | 68·60 | 68·60 | — |
| H .......... | 6·67 | 6·75 | — |
| $OCH_3$ ....... | — | — | 9·29 |

Diese Zahlen entsprechen annähernd der Formel $C_{22}H_{26}O_6$.

Nachdem die Substanz nur in einer Menge von 1·5% vom Ausgangsmaterial isoliert werden konnte und außerdem diese Methode der Darstellung des Kondensationsproduktes in der Folge nicht angewendet wurde, mußte von einer weiteren Untersuchung dieser Verbindung abgesehen werden.

# Über die Einwirkung von Cyanessigsäure auf Crotonaldehyd

von

**Hugo Haerdtl.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. Mai 1905.)

Aldehyde reagieren mit Malonsäure[1] unter Bildung von ungesättigten Säuren. In einzelnen Fällen wurden auch die entsprechenden Oxysäuren[2] isoliert, die beim Erhitzen Wasser abspalteten und in ungesättigte Säuren oder Lactone übergingen.

Mit Cyanessigsäure[3] geben Aldehyde unter Austritt eines Moleküles Wasser ungesättigte Cyancarbonsäuren.

So erhielt Dr. Braun[4] bei der Einwirkung von Malonsäure auf Isobutyraldehyd, die er in Eisessiglösung bei 100° durchführte, folgende Körper:

In größter Ausbeute entstand aus der sich intermediär bildenden Oxydicarbonsäure unter $CO_2$ Abspaltung β-Oxyisocapronsäure

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CH.CHO + CH_2\!<\!\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} \rightarrow$$

$$\rightarrow \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CH.C\!<\!\begin{matrix}OH\\H\end{matrix}.CH\!<\!\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} \rightarrow$$

$$\rightarrow \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CH.C\!<\!\begin{matrix}OH\\H\end{matrix}.CH_2.COOH + CO_2$$

[1] Konemos., Ann., *218*, 166; Fittig, Ann. *283*, 82.

[2] Monatshefte für Chemie, XVII, 1896, 218.

[3] Fiquet u. Becher, Berl. Ber., *25*, Ref. 207; Berl. Ber., *27*, Ref. 262, 575.

[4] Monatshefte für Chemie, 1896, 218.

In geringerer Ausbeute erhielt er die beiden αβ- und βγ-Isohexensäuren, welche durch Wasserabspaltung während der Reaktion entstanden waren:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \Big\rangle CH.C\begin{matrix} OH \\ H \end{matrix}.CH_2.COOH \rightarrow \begin{matrix} (CH_3)_2C:CH.CH_2.COOH \\ (CH_3)_2.CH.CH:CH.COOH \end{matrix}$$

In sehr geringer Menge bildete sich das γ-Lacton, indem sich die Hydroxylgruppe in bekannter Weise an die βγ doppelte Bindung anlagerte:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \Big\rangle \underbrace{C.CH_2.CH_2CO}_{O}$$

In einem zweiten Versuche war er bestrebt, Isobutyraldehyd mit Cyanessigsäure unter Wasseraustritt zu kondensieren, was ihm auch gelang. Er erhielt durch Erhitzen der beiden genannten Körper im Einschmelzrohr auf 100° direkt die ungesättigte Cyancarbonsäure

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \Big\rangle CH.CHO + CH_2(CN).COOH =$$

$$= \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \Big\rangle CH.CH:C\Big\langle \begin{matrix} CN \\ COOH \end{matrix} + H_2O$$

welche beim Erhitzen $CO_2$ abspaltete und in das Nitril überging $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle CH.CH:CH(CN)$. Dieses lieferte bei der Verseifung mit Kali die Oxysäure und die ungesättigte Säure; mit Salzsäure erhielt er sofort das oben erwähnte Lacton.

In ähnlicher Weise hatte O. Döbner[1] durch Erhitzen von Crotonaldehyd mit Malonsäure in Pyridinlösung, die von A. W. Hofmann[2] aus dem Vogelbeersafte isolierte Serbinsäure erhalten:

$$CH_3.CH:CH.C.\begin{matrix} O \\ H \end{matrix} + CH_2\Big\langle \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} =$$

$$= CH_3.CH:CH.CH:CH.COOH + H_2O + CO_2$$

---

[1] Berl. Ber., *33*, II., 2141.

[2] Ann. d. Chemie, 110, p. 129.

Daher schlug mir Hofrat Prof. A. Lieben als Thema die Einwirkung von Crotonaldehyd auf Cyanessigsäure vor.

Es wäre also in diesem Falle zu erwarten gewesen, daß die ungesättigte Cyancarbonsäure entstehen würde; durch $CO_2$-Abspaltung hätte man zum Nitril der Sorbinsäure gelangen können, welches beim Verseifen sodann die Sorbinsäure selbst hätte ergeben müssen. Die Untersuchung des Reaktionsproduktes lieferte das Ergebnis, daß tatsächlich die ungesättigte Cyancarbonsäure entstanden war. Der Mechanismus der Reaktion wäre in folgender Weise zu erklären:

$$CH_3.CH:CH.C{}^{O}_{H} + CH_2(CN).COOH \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3.CH:CH{-}CH(OH).CH(CN).COOH$$

Dieses intermediär entstehende Produkt spaltet schon im Verlaufe der Reaktion Wasser ab und geht in die entsprechende Cyancarbonsäure über, welche demnach zwei doppelte Bindungen enthalten muß:

$$CH_3.CH:CH.CH(OH).CH(CN).COOH =$$
$$= CH_3.CH:CH.CH:C(CN)COOH + H_2O$$

Es würde also die Konstitution der erhaltenen Cyancarbonsäure in Bezug auf die doppelten Bindungen derjenigen, welche O. Döbner[1] für die Sorbinsäure aufstellte, entsprechen:

$$CH_3.CH:CH{-}CH:CH.COOH$$
$$CH_3.CH:CH{-}CH:C(CN).COOH$$

Inwieweit es mir gelungen ist, den Beweis für diese Konstitutionsformel zu erbringen, darüber gibt der folgende Teil meiner Arbeit Aufschluß.

[1] Berl. Ber., *27*, I, 351.

# Experimenteller Teil.

## Ausgangsmaterial.

Von den Ausgangsmaterialien wurde die Cyanessigsäure in genügender Reinheit von Kahlbaum bezogen, der Crotonaldehyd zum Teil nach der Vorschrift des Hofrates Prof. Lieben[1], zum Teil nach den Angaben der Herren N. R. Orndorf und S. B. Newbury[2] dargestellt.

Zu den Reaktionen wurde eine Fraktion des Aldehydes von 98—105° verwendet.

## Darstellung der Cyancarbonsäure.

Es wurden 25 *g* Crotonaldehyd mit der äquimolekularen Menge Cyanessigsäure im kochenden Wasserbade am Rückflußkühler unter Überleiten von $CO_2$ sechs Stunden lang erhitzt und das Reaktionsprodukt über Nacht stehen gelassen. Am folgenden Tage war es zu einem zähen Kristallbrei, der von den Verharzungsprodukten des Aldehydes dunkel rotbraun gefärbt war, erstarrt. Es wurde daher dieser Brei auf einen Büchner'schen Trichter gebracht und die Kristalle durch Absaugen von dem zähen, dicken Öl zum größten Teil befreit. Die noch immer dunkel gefärbten Kristalle wurden nun in heißem Wasser gelöst, mit Tierkohle gekocht und aus der heißen Lösung durch sehr langsames Abkühlen auskristallisieren gelassen. Die Substanz fiel in 6 bis 8 *mm* langen, ziemlich starken, gelben Nadeln aus. Auch durch Wiederholen des oben angeführten Verfahrens konnte die Gelbfärbung nicht entfernt werden. Es wurde daher diese Substanz fraktioniert kristallisiert und die Mittelfraktion zur Schmelzpunktsbestimmung verwendet. Doch auch die beiden anderen Fraktionen gaben denselben Schmelzpunkt. Beim Erhitzen begann sie bei 150° zu erweichen und spaltete bereits $CO_2$ ab. Bei sehr schnellem Erhitzen schmolz sie bei 163° unter Zersetzung, wobei sie sich braun färbte. Nachdem der Körper noch zweimal aus Wasser und einmal

[1] Monatshefte für Chemie, 1892, p. 519 bis 520.

[2] Monatshefte für Chemie, 1892, p. 516 bis 518.

aus Chloroform umkristallisiert worden war, wurde er, da der Schmelzpunkt konstant blieb, zur Verbrennung verwendet.

Was das oben erwähnte, von den Kristallen abgesaugte Öl betrifft, bestand es der Hauptsache nach aus harzigen Substanzen, Cyanessigsäure und zum geringsten Teil aus dem gesuchten Körper. Es wurde mit Sodalösung geschüttelt, wobei ein Teil unter $CO_2$-Entwicklung in Lösung ging, während die Harze als Schmieren an den Gefäßwänden haften blieben. Die Lösung wurde sorgfältig abgegossen, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und nach Schacherl mit Äther ausgezogen. Der Extrakt wurde mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet, der Äther abgedunstet und der Rückstand aus Wasser umkristallisiert. Die dabei gewonnene geringe Quantität des obigen kristallinischen Körpers wurde der Hauptmenge zugefügt; die Mutterlauge wurde im Vakuum eingeengt und die Cyanessigsäure durch den Schmelzpunkt nachgewiesen. Wegen der geringen Menge daraus zu erhaltender Nitrilsäure wurde bei den folgenden Darstellungen von der Reinigung des Öles abgesehen.

Die Gesamtausbeute betrug im Durchschnitte bei den verschiedenen Versuchen ungefähr 40% des angewandten Aldehydes.

Mit dem reinen Körper wurden folgende Reaktionen ausgeführt:

1. Wurde nach der Methode von Lassaigne Stickstoff nachgewiesen. 2. Entwickelte der Körper mit Sodalösung $CO_2$. 3. Wurde eine gewogene Substanzmenge mit $^1/_{10}$ n KOH titriert:

0·2315 *g* Substanz verbrauchten 17·05 *cm*³ $^1/_{10}$ n KOH (10 *cm*³ = 9·9 $^1/_{10}$ n KOH). Dieser Menge entsprachen 0·09479 *g* KOH, während sich für die Säure $C_7H_7NO_2$ 0·09488 *g* KOH berechnet.

Analysen:

I. 0·1545 *g* Substanz ergaben 0·3484 *g* $CO_2$ und 0·0720 *g* $H_2O$.
0·1754 *g* Substanz ergaben 16·25 *cm*³ Stickstoff bei 743 *mm* Luftdruck und einer Temperatur von 14·5° C.

II. 0·1375 *g* Substanz ergaben 0·3096 *g* $CO_2$ und 0·0672 *g* $H_2O$.
0·4751 *g* Substanz verbrauchten bei der Stickstoff-

bestimmung nach Kjeldahl 31·6 $cm^3$ $^1/_{10}$ n $H_2SO_4$ vom Titer 0·0055076 *g* $H_2SO_4$ im Kubikzentimeter.

In 100 Teilen enthielt die Substanz:

| | I. | II. | Berechnet für $C_7H_7NO_2$ |
|---|---|---|---|
| C | 61·50 | 61·40 | 61·31 |
| H | 5·18 | 5·43 | 5·11 |
| N | 10·76 | 10·46 | 10·22 |
| O | 22·56 | 22·71 | 23·35 |

**Bariumsalz.**

Die Säure wurde mit aufgeschlemmtem $BaCO_3$ gekocht und heiß filtriert. Sodann wurde auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft und im Vakuum fraktioniert kristallisiert. Das Salz schied sich in warzenförmigen Kristallen aus. Die Mittelfraktion wurde zur Bariumbestimmung verwendet. Nachdem das Salz über Nacht im Vakuum über $H_2SO_4$ gestanden war, wurde es bei 110° getrocknet und das Barium als Carbonat bestimmt.

0·1930 *g* der im Vakuum getrockneten Substanz ergaben beim Erhitzen auf 110° 0·0049 *g* $H_2O$ und beim Glühen 0·0894 *g* $BaCO_3$.

In 100 Teilen enthielt das Salz:

| | Gefunden | Berechnet für $2\,Ba(C_7H_6NO_2) + H_2O$ |
|---|---|---|
| Ba | 32·24 | 32·84 |
| $H_2O$ | 2·54 | 2·15 |

Das Salz enthält im Vakuum getrocknet demnach noch $^1/_2$ Molekül Kristallwasser.

**Bromaddition.**

0·3895 *g* Substanz wurden in sorgfältigst gereinigtem und getrocknetem Chloroform gelöst, mit 0·345 *g* Brom aus einer Brompipette versetzt und drei Stunden in Eiskühlung stehen gelassen. Als nach dieser Zeit die Färbung lichter geworden

war, wurden noch 0·17 *g* Brom zugesetzt und über Nacht stehen gelassen. Da nun keine Entfärbung mehr eingetreten war, wurde das Lösungsmittel und das Brom im Vakuum abgedunstet, wobei das Additionsprodukt als feines, weißes, kristallinisches Pulver ausfiel. Aus Chloroform umkristallisiert ergab es einen Schmelzpunkt bei 154°—156° C.

Analyse:

0·2271 *g* Substanz ergaben 0·2845 *g* AgBr.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_7H_7Br_2NO_2$ |
|---|---|---|
| Br ........ | 53·31 | 53·87 |

Da der Körper vermutlich zwei doppelte Bindungen enthält, wurde eine zweite Bromaddition versucht, ob bei längerer Einwirkung das Brom vielleicht doch an die zweite doppelte Bindung addiert würde. Zu diesem Zwecke wurde eine gewogene Substanzmenge mit mehr Brom als für zwei doppelte Bindungen berechnet wurde, versetzt und in Eiskühlung drei Tage stehen gelassen. Auch dieser Versuch wurde in Chloroformlösung ausgeführt. Als nach der angegebenen Zeit der Kolben geöffnet wurde, entwich Bromwasserstoff, was auf Substitution schließen ließe; wahrscheinlich hatte schon das Chloroform bei der langen Dauer der Einwirkung reagiert. Aber es konnte kein anderes Lösungsmittel verwendet werden, da sowohl in Äther als auch in Schwefelkohlenstoff die Löslichkeit des Körpers zu gering war — ebenso die des Additionsproduktes. Eine Brombestimmung ergab auch im zweiten Fall ein ähnliches Resultat wie die erste.

Analyse:

0·20335 *g* Substanz ergaben 0·2645 *g* AgBr.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_7H_7Br_2NO_2$ |
|---|---|---|
| Br......... | 55·32 | 53·87 |

Da beide Versuche dasselbe Bromadditionsprodukt lieferten, welches nur zwei Atome Brom enthielt, konnte also nur eine doppelte Bindung nachgewiesen werden, und zwar wahrscheinlich die $\gamma\delta$, während sich die zweite, der Synthese gemäß, zwischen den $\alpha\beta$-Kohlenstoffatomen befinden muß. Denn nur in diesem Falle kann die zweite doppelte Bindung nicht durch Brom nachgewiesen werden, da der überaus stark negative Charakter der Cyan- und Carboxylgruppe, wie aus vielen Beispielen bekannt ist, die Addition verhindert.[1]

## Darstellung des Nitrils.

Die über $H_2SO_4$ getrocknete Säure wurde in kleinen Mengen von 2 bis 3 *g* in einem Destillierkölbchen im Ölbade bis zum Schmelzen erhitzt und dann die Temperatur zwischen 150 bis 160° gehalten, bei welcher die Kohlensäureabspaltung gleichmäßig vor sich ging. Nachdem keine $CO_2$ mehr entwich, was durch ein vorgelegtes Kölbchen, gefüllt mit Barytwasser, festgestellt wurde, ging das entstandene Nitril, sofort im Vakuum bei 12 *mm* destilliert, zwischen 50 bis 60° über. Die Ausbeute war sehr schlecht, so daß ich aus 10 *g* Säure gerade die für eine Verbrennung erforderliche Substanzmenge erhielt. Der andere Teil war in ein hartes, braunes Harz verwandelt.

Das Nitril selbst hat den charakteristischen Geruch eines Nitrils, ähnlich dem des Acetonitrils und ist im frischdestillierten Zustande eine klare, ziemlich leichtbewegliche Flüssigkeit.

Da die Substanz nur in sehr geringer Menge vorhanden war, wurde das Destillationsprodukt ohne weitere Reinigung verbrannt.

Analyse:

0·1920 *g* Substanz ergaben 0·5431 *g* $CO_2$ und 0·1377 *g* $H_2O$.

---

[1] Siehe Literatur: Dr. Hans Meyer, Analyse organ. Verbindungen, p. 648. Ferner Prof. Lassar Cohn, Arbeitsmethoden, p. 301; Berl. Ber. Liebermann, *28*, 143.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_6H_7N$ |
|---|---|---|
| C ......... | 76·89 | 77·42 |
| H ......... | 7·97 | 7·52 |
| N ......... | — | 15·05 |

Der Stickstoffgehalt konnte wegen Substanzmangels nicht bestimmt werden.

Eine geringe, nach der Verbrennung noch übriggebliebene Menge war nach drei Wochen, obwohl gut verschlossen, zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, die etwas zäher als die ursprüngliche Substanz war, zersetzt. Nach noch längerer Zeit war sie in ein braunes, festes Harz verwandelt.

Der bei der Destillation im Vakuum verbliebene Rückstand wurde mit verdünnter Salzsäure am Rückflußkühler gekocht, doch blieb das Harz unverändert.

Auch ein Versuch, die Kohlensäure mit Essigsäureanhydrid abzuspalten, war von keinem günstigen Erfolg begleitet. Die Abspaltung fand zwar statt, aber auch dieses Produkt war nur Harz, welches nicht destilliert werden konnte.

Zuletzt wollte ich die Kohlensäureabspaltung im Vakuum vornehmen. Der Versuch scheiterte aber daran, daß die Säure mit dem Nitril sublimierte und auch in diesem Falle der größte Teil der angewandten Substanzmenge als Harz im Kölbchen zurückblieb.

## Verseifung der Cyancarbonsäure mit wässerigem Kali.

5 *g* der Cyancarbonsäure wurden mit 10 bis 12prozentiger Kalilauge im Überschuß in einem Silberkolben am Rückflußkühler erhitzt, bis kein Geruch nach Ammoniak nachgewiesen werden konnte. Das Reaktionsprodukt war stark braun und trübe. Als nach dem Abkühlen eine dem verwendeten KOH äquivalente Menge verdünnter $H_2SO_4$ zugesetzt wurde, schied sich ein amorpher brauner Körper in feiner Verteilung aus, ballte sich aber beim Umschwenken zusammen, so daß er sich leicht durch Filtrieren von der Kaliumsulfatlösung trennen ließ. Hierauf wurde er sorgfältig mit destilliertem Wasser gewaschen

und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Zum Umkristallisieren dieses Körpers wurden folgende Lösungsmittel versucht: heißes Wasser, verdünnte Salzsäure, Alkohol, Petroläther, Chloroform, Äther, Benzol, Pyridin und Eisessig. In diesen Solventien war er aber entweder ganz unlöslich oder doch nur so wenig, daß an ein Umkristallisieren nicht gedacht werden konnte. In Pyridin und Eisessig wäre zwar die Löslichkeit genügend groß gewesen, beim Abdunsten des Lösungsmittels im Vakuum blieb aber der Körper als dunkelgelbes, glasiges Harz zurück, das auch nach langem Stehen und Reiben mit dem Glasstabe nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

Ich mußte mich nun entscheiden, den Körper als Rohprodukt zu untersuchen. Zwei Verbrennungen ergaben zunächst Resultate, die annähernd auf eine Verbindung $C_6H_8O_2$ stimmten. Daß dies aber nicht Sorbinsäure ist, ergibt sich ferner daraus, daß der Körper, mit Sodalösung behandelt, darin unlöslich war und keine Spur von $CO_2$-Entwicklung zeigte. Auch nicht beim Erwärmen. Bei Behandlung mit sehr konzentrierter Natronlauge in der Wärme, wodurch die Parasorbinsäure in die Sorbinsäure übergeht, wurde nur der ungelöst gebliebene Körper etwas dunkler gefärbt. Zuletzt wurde noch mit Barytwasser längere Zeit am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde, zur Fällung des überschüssigen $Ba(OH)_2$, $CO_2$ eingeleitet, kurze Zeit gekocht und heiß filtriert. Aus dem Filtrat schied sich, nachdem es am Wasserbade zur Trockene eingedampft war, Salz aus.

Eine Bariumbestimmung ergab in 0·0729 *g* Substanz 0·0456 *g* $BaCO_3$.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $Ba(C_4H_5O_2)_2$ |
|---|---|---|
| Ba ........ | 44·85 | 44·71 |

Man könnte auf ein Salz $Ba(C_4H_5O_2)_2$ schließen; eine nähere Bestimmung der Säure war infolge der geringen Menge nicht möglich. Zuletzt wurde noch nach der Methode von Lassaigne auf Stickstoff geprüft; das Resultat war negativ.

**Verseifung der Cyancarbonsäure mit alkoholischem Kali.**

Die Cyancarbonsäure wurde mit 3prozentigem alkoholischem KOH im Überschuß durch 8 Stunden am Rückflußkühler gekocht; die Flüssigkeit färbte sich stark braun. Hierauf wurde der Alkohol am Wasserbad abdestilliert, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen, mit verdünnter $H_2SO_4$ angesäuert und nach Schacherl mit Äther ausgezogen. Der Extrakt wurde mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und abdunsten gelassen; es schied sich ein dunkles Harz ab. Der Körper wurde, nachdem er in ätherischer Lösung mit Tierkohle entfärbt worden war, umzukristallisieren versucht. Es konnte aber kein reiner Körper isoliert werden.

**Verseifung der Cyancarbonsäure mit verdünnter Salzsäure.**

Der Körper wurde mit großem Überschuß von verdünnter Salzsäure am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Ausziehen mit Äther und Umkristallisieren ergab der Körper den Schmelzpunkt 150° unter Zersetzung, bei langsamem Erhitzen. Bei der Prüfung auf Stickstoff fiel das Resultat positiv aus. Eine Verbrennung lieferte folgende Zahlen:

0·14365 *g* Substanz ergaben 0·3210 *g* $CO_2$ und 0·06325 $H_2O$.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_7H_7NO_2$ |
|---|---|---|
| C ....... | 60·94 | 61·31 |
| H ....... | 4·89 | 5·11 |
| N ....... | — | 10·22 |
| O ....... | — | 23·35 |

Aus der Verbrennung und dem Schmelzpunkt geht deutlich hervor, daß der Körper durch Salzsäure nicht angegriffen wurde.

**Verseifung mit 40% $H_2SO_4$.**

Der letzte Rest der Cyancarbonsäure von 0·3 *g* wurde mit 40prozentiger Schwefelsäure am Rückflußkühler erhitzt. Nach vierstündigem Kochen wurde erkalten gelassen. Das Reaktionsgemisch zeigte schwache Fluoreszenz und roch ähnlich wie

Kampfer. Auf der Flüssigkeit schwamm ein brauner Körper. Es wurde die ganze Flüssigkeitsmenge mit Äther ausgezogen, der Extrakt mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und mit Tierkohle entfärbt. Nach dem Abdunsten des Äthers blieb ein braunes, dickes Öl zurück, aus welchem sich beim Stehen über Schwefelsäure eine kleine Menge Kristalle abschied. Aus wässerigem Alkohol umkristallisiert, wurden sie auf einer Tonplatte von der anhaftenden Mutterlauge befreit. Dieser Körper zeigte den Schmelzpunkt 160°, gab die Lassaigne'sche Stickstoffreaktion und löste sich in Natriumcarbonatlösung unter $CO_2$-Entwicklung. Vielleicht war ein neuer Körper entstanden; möglicherweise war es aber die unveränderte Nitrilsäure $C_7H_7NO_2$.

Zum Schlusse bleibt mir noch die angenehme Pflicht, meinem geschätzten Lehrer Hofrat Lieben für die erteilten Ratschläge meinen Dank abzustatten und auch Herrn Prof. Dr. Pomeranz und Dr. Kohn für ihre liebenswürdige Unterstützung zu danken.

---

# Zur Kenntnis der Kyrine

von

**Zd. H. Skraup** und **R. Zwerger.**

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juli 1905.)

M. Siegfried[1] hat durch Hydrolyse der Gelatine mit mäßig konzentrierter Salzsäure einen peptonartigen Körper erhalten, den er Glutokyrin nannte. Dieser wurde aus der Fällung durch Phosphorwolframsäure im Wege des Chloroplatinates, beziehlich Sulfates, die beide amorph sind, durch Umfällung gereinigt und zeichnet sich dadurch aus, daß sein Phosphorwolframat in sehr charakteristischen Formen kristallisiert.

Wie schon vor einiger Zeit von uns bemerkt worden ist,[2] haben die bei der Hydrolyse des Kaseïns beobachteten Verhältnisse es nahe gelegt, das Siegfried'sche Kyrin vergleichsweise darzustellen. Dabei hat sich gezeigt, daß, wenn die Hydrolyse der Gelatine unter den von Siegfried angegebenen Verhältnissen erfolgt, das Drehungsvermögen sich auch genau so ändert, als Siegfried angegeben hat. Mit dem Fortschritt der Hydrolyse ändert sich auch das von Siegfried, wie es scheint, nicht untersuchte Verhalten gegen Phosphorwolframsäure.

Während anfänglich bloß amorphe, in heißem Wasser praktisch unlösliche Fällungen entstehen, herrschen späterhin immer mehr kristallinische vor, die aus heißem Wasser umkristallisiert werden können und der Beschreibung nach auf das Siegfried'sche Kyrin passen.

---

[1] Ber. d. königl. Ges. d. Wiss., Leipzig 1903, p. 63.

[2] Monatshefte für Chemie, *26*, 243 (1905).

Es wurde nun weiter gefunden, daß die Abnahme des Drehungsvermögens und die gleichzeitige Zunahme der erwähnten kristallinischen Abscheidung ganz ebenso, nur natürlich rascher eintritt, wenn die Hydrolyse bei Wasserbadwärme erfolgt. Und es ließ sich das charakteristische Kyrinphosphorwolframat auch durch solche Hydrolyse bei erhöhter Temperatur in recht erheblichen Mengen isolieren.

Um festzustellen, ob die von dem einen von uns aus dem Kaseïn neu erhaltenen Aminoverbindungen bei der Hydrolyse relativ leichter abgespalten werden oder fester gebunden sind, haben wir zunächst versucht, aus dem Kaseïn einen dem Siegfried'schen Kyrin vergleichbaren Stoff darzustellen.

Nach den beim Glutin beobachteten Tatsachen schien es durchführbar, die Hydrolyse bei erhöhter Temperatur, dafür aber nur für kurze Zeit vorzunehmen.

Kaseïn wurde mit dem gleichen Gewicht konzentrierter Salzsäure übergossen und der entstehende Teig im Wasserbad eine Stunde erwärmt. Es lösen sich sodann Proben in Wasser fast völlig auf und Ammonsulfat fällt nur mehr sehr geringe Mengen.

Es wurde nun mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und im Wasserbad weiter erwärmt und von Zeit zu Zeit Proben mit Phosphorwolframsäure ausgefällt, sowie polarimetrisch geprüft. Die dunkle Lösung läßt sich leicht genügend entfärben, wenn man mit Wasser verdünnt und heiß etwas Phosphorwolframsäure zufügt und abkühlt. Der geringe Niederschlag reißt die Färbung fast völlig wieder und ist das Filtrat dann nur schwach rotgelb. Während unmittelbar nach dem Verdünnen die Drehung einer mit demselben Volumen Wasser weiter verdünnten Probe im 10 *dm*-Rohr —1·29° war, war sie allmählich nach 10 Stunden auf +0·4 gesunken; nach weiteren 3, 7, 10, 23, 30, beziehungsweise 48 Stunden war sie dann +0·21, +0·44, +0·49, +1·18, +1·30, +1·38.

Genau so, wie es Siegfried bei der Hydrolyse des Gelatins bei 39° beobachtet hatte und ich es bei der Gelatine bei Wasserbadwärme konstatiert habe, verflachte die Drehungsänderung mit der Zeit immer mehr und mehr.

Mit der Änderung der Drehung änderte sich auch bei dem Kaseïn das Verhalten der ausfallenden Phosphorwolframate. Je 5 $cm^3$ der zur Drehung verwendeten Flüssigkeit wurden kochend mit 10 $cm^3$ 50prozentiger Phosphorwolframsäurelösung vermischt. Anfänglich fielen meist Harze aus, später nahmen diese ab und es fielen vornehmlich feinpulvrige kristallinische Massen aus. Und als die Fällungen nach dem Erkalten abfiltriert und gleichmäßig mit Wasser ausgekocht wurden, löste sich immer mehr auf und waren die beim Erkalten der Filtrate ausfallenden Kristallisationen um so reichlicher, je länger die Hydrolyse gedauert hatte. Die Kristalle waren der Form nach stets gleich, meist kurze Prismen, die ganz andere Formen zeigten als das Phosphorwolframat des Glutokyrins.

Es war daher anzunehmen, daß unter den gewählten Umständen aus dem Kaseïn eine dem Glutokyrin analoge Verbindung entsteht.

Zu ihrer Darstellung wurde die Hydrolyse nur 42 Stunden, d. i. bis zu jener Zeit ausgeführt, von welcher ab die Linksdrehung nur mehr langsam zunimmt.

Aus 1 *kg* Kaseïn wurden derart etwa 500 *g* eines Phosphorwolframates erhalten, welches alle Eigenschaften einer einheitlichen Verbindung hatte und dessen Zusammensetzung sich auch nicht änderte. Das Atomverhältnis von N : C wurde mit 1 : 2·6 gefunden, also genau so, wie es Siegfried inzwischen bei dem Kaseïnokyrin (1 : 2·55) ermittelt hat.[1]

Dieses Atomverhältnis ist auch in einer Jodcadmiumverbindung wieder gefunden worden, in einem anderen Jodkaliumdoppelsalze wurde aber das Atomverhältnis schon mit 1 : 2·4 gefunden und in der Naphthalinsulfoverbindung war es 1 : 2·2.

Diese Änderung sprach dafür, daß trotz alldem kein einheitlicher Stoff vorliegt und das ließ sich auch direkt feststellen.

Die aus dem Phosphorwolframat mit Baryt abgeschiedene basische Substanz gab, unter bestimmten Bedingungen mit alkoholischer Pikrinsäure vermischt, eine reichliche Kristalli-

---

[1] Zeitschr. f. phys. Chemie, *43*, 46 (1905).

sation, die sich als das Pikrat des Lysins erwies. Aus dessen Mutterlauge konnte nach dem Kossel'schen Verfahren noch Arginin und Histidin isoliert werden, welche aber in geringen Mengen vorhanden sind.

Aus 30 *g* der basischen Verbindung wurden 21 *g* ganz reines Lysinpikrat, 0·5 *g* Argininnitrat, 1·5 *g* rohes Histidin und aus diesem 0·2 *g* kristallisiertes Histidinchlorhydrat erhalten.

Nun hat Siegfried für sein Kaseïnokyrin gefunden, daß in demselben das Verhältnis von N : C ebenfalls 1 : 2·6 ist, wie in unserem Phosphorwolframat und in einem der Cadmiumdoppelsalze, die bestimmt Gemenge sind. Außerdem findet er unter den Spaltungsprodukten seines Kaseïnokyrins auch überwiegend Lysin.

Unter diesen Umständen halten wir Zweifel an der Einheitlichkeit des Siegfried'schen Kaseïnokyrins für nicht unberechtigt und weiter für wünschenswert, daß auch die Individualität des Glutokyrins durch neue Tatsachen gestützt werde.

## Experimenteller Teil.

750 *g* Kaseïn wurden mit 750 $cm^3$ konzentrierter Salzsäure durch eine Stunde im kochenden Wasserbade erwärmt, wobei dunkle Lösung eintrat; nur ein geringer Teil schwamm als lockere Masse auf der Oberfläche. Nach einer Stunde wurde dieselbe Menge heißen Wassers zugesetzt und ununterbrochen durch 42 Stunden im kochenden Wasserbad erwärmt.

Die Flüssigkeitsmenge betrug nun 2 *l*; es wurde in 4 Portionen, also je 500 $cm^3$, mit je 2 *l* heißem Wasser vermischt und dazu heiß je 200 $cm^3$ 50 prozentiger Phosphorwolframsäurelösung gefügt. Der Niederschlag ist ein dunkelbraunes Pulver. Nach Stehen über Nacht wurde abgesaugt. Der Gesamtniederschlag aller vier Anteile wog lufttrocken 455 *g*. Filtrate samt Waschwasser betrugen 11 *l*. Davon wurde je 1 *l* heiß mit 200 $cm^3$ derselben Phosphorwolframsäurelösung gefällt. Der gesamte Niederschlag, ein nahezu weißes Pulver, wog lufttrocken 1150 *g*. Das Filtrat betrug jetzt 12 *l*. Jetzt wurde zu je 1 *l* heißer Flüssigkeit je 100 $cm^3$ Phosphor-

wolframsäurelösung zugefügt und an trockenem Niederschlag 580 *g* erhalten. Das jetzt erhaltene Filtrat samt Waschwasser (13·5 *l*) wurde zum vierten Male mit Phosphorwolframsäurelösung (auf 1 *l* 300 *cm*³) gefällt. Erst beim Erkalten fiel ein reichlicher Niederschlag, der getrocknet 775 *g* betrug. Jetzt konnte keine Fällung mehr erhalten werden.

Der erste Niederschlag, der dunkel gefärbt war, wurde nicht untersucht.

Der zweite war zur Hälfte in 96prozentigem Alkohol unlöslich. Die alkoholische Lösung, mit demselben Volumen heißen Wassers vermischt, gab eine Fällung, die ein Drittel des ursprünglichen Gewichtes hatte. Beim systematischen Lösen in Alkohol, Fällen mit Wasser, beziehlich fraktionellem Auskochen mit Wasser wurden vorwiegend Harze und nur sehr geringe Mengen von Kristallen erhalten, die nicht homogen und auch verschieden von den Kristallen der dritten Fällung waren.

Die vierte Fällung war in Alkohol fast vollständig löslich und gab, mit demselben Volumen heißen Wassers vermischt, beim Erkalten keine Abscheidung. Erst beim Eindampfen auf etwa die Hälfte fielen Kristalle, ein Siebentel der ursprünglichen Menge, aus, die in Wasser und verdünntem Alkohol viel leichter löslich sind als die der Fraktion 3.

## Fällung III.

Der 580 *g* betragende Niederschlag wurde mit 1 *l* heißem Alkohol digeriert, wobei sich die Hauptmenge löste. Durch Dekantation wurde vom Unlöslichen getrennt. Letzteres betrug 17 *g*. Die alkoholische Lösung wurde dann wieder erwärmt und mit dem gleichen Volumen heißen Wassers vermischt. In der Hitze war sie ganz klar, wurde aber beim Erkalten zu einem Kristallkuchen. Da das Absaugen sehr schlecht ging, wurde abgepreßt. Der Preßrückstand wog 370 *g*. Derselbe war jetzt bis auf 2 *g* in heißem Alkohol leicht und vollständig löslich. Bei langsamer Kristallisation bildeten sich aus 50prozentigem Alkohol harte Krusten von zu Warzen vereinigten Kristallplatten. Nun wurden hievon 15 *g* mit zirka 300 *cm*³ Wasser

ausgekocht, wobei nach fünf Auskochungen alles in Lösung ging. Die beim Erkalten aus allen fünf Anteilen ausfallenden Kristalle ließen unter dem Mikroskop keinen Unterschied erkennen. Es waren meist zu garbenartigen Büscheln vereinigte kurze Prismen. Die Filtrate aller fünf Kristallisationen gaben beim Eindampfen sehr gut ausgebildete lange Prismen, die gleichfalls untereinander die größte Ähnlichkeit zeigten. Ebenso konnten die zuerst erhaltenen Kristallproben durch Auflösen in Wasser und Konzentrieren der Lösung in die großen charakteristischen Prismen übergeführt werden.

Von den Auskochungen wurde die 1. und 4. Fraktion analysiert und erwies sich die Zusammensetzung derselben, was C, H und N betrifft, als gleich. Die Phosphorwolframate wurden zur Analyse bei 80° im Vakuum getrocknet.

I. 1·0240 *g* der Fraktion I gaben 0·1598 *g* $CO_2$ und 0·0859 *g* $H_2O$ und hinterließen 0·9222 *g* Rückstand.

II. 1·1428 *g* der Fraktion I lieferten 20·4 *cm*³ Stickstoff bei 18° und 731 *mm* Druck.

III. 1·0655 *g* der Fraktion IV gaben 0·1679 *g* $CO_2$, 0·0800 *g* $H_2O$ und hinterließen 0·9588 *g* Rückstand.

IV. 1·0378 *g* der Fraktion IV gaben 16·9 *cm*³ N bei 17·5° und 725 *mm* Druck.

In 100 Teilen gefunden:

| | C | H | N | Glührückstand |
|---|---|---|---|---|
| I. .... | 4·25 | 0·93 | — | 90·06 |
| II. .... | — | — | 2·01 | — |
| III. .... | 4·30 | 0·84 | — | 89·99 |
| IV. .... | — | — | 1·83 | — |

Nun wurde das Wolframat durch Ätzbaryt und Kohlensäure in üblicher Weise zerlegt und das Filtrat eingedampft; es hinterblieb ein Sirup im Gewichte von zirka 50 *g*.

3 *g* des Sirups wurden ins Cadmiumjodiddoppelsalz verwandelt.

Einmal wurde das gleiche Gewicht, bei der zweiten Darstellung das doppelte Gewicht Jodkalium zugefügt.

Das »Pepton« wurde in einem Kölbchen mit der heißen alkoholischen Lösung des Jodcadmiums übergossen, beim Um-

schwenken löste sich alles. Bei Zusatz von mehr Alkohol erhielt man Fällungen, die besonders dort, wo die doppelte Menge von Jodcadmium verwendet worden war, sich in Wasser nicht mehr vollständig lösen. Bei einiger Vorsicht lassen sich derartige Fällungen fraktioniert vornehmen. Die Fällungen sind amorph. Mit Schwefelwasserstoff zersetzt und mit Phosphorwolframsäure gefällt, erhält man die früher beschriebenen Kristallisationen wieder.

Die mit weniger, respektive mehr Cadmium erhaltenen Doppelverbindungen sind verschieden zusammengesetzt.

1. Darstellung mit dem gleichen Gewicht Jodcadmium.

Zur Analyse wurde bei 70° im Vakuum getrocknet.

I. 0·1203 *g* gaben 0·0797 *g* $CO_2$ und 0·0275 *g* $H_2O$.
II. 0·1080 *g* gaben 8·4 *cm*³ N bei 18° und 728 *mm* Druck.
III. 0·3727 *g* wurden mit $H_2S$ zerlegt, das erhaltene Sulfid ins Sulfat übergeführt und dieses gewogen; es wurden 0·1702 *g* $CdSO_4$ erhalten.
Im Filtrat wurde das J bestimmt und 0·2375 *g* AgJ erhalten.

In 100 Teilen gefunden:

| | C | H | N | Cd | J |
|---|---|---|---|---|---|
| I. .... | 18·07 | 2·56 | — | — | — |
| II. .... | — | — | 8·62 | — | — |
| III. .... | — | — | — | 24·60 | 34·43 |

2. Darstellung mit mehr Jodcadmium.

Durch Fraktionierung wurde das Doppelsalz in zwei Anteile zerlegt und analysiert.

*a)* Die erste Fällung:

I. 0·1569 *g* gaben 0·0958 *g* $CO_2$ und 0·0310 *g* $H_2O$.
II. 0·1140 *g* gaben 7·7 *cm*³ N bei 17° und 742 *mm* Druck.
III. 0·1879 *g* gaben 0·1417 *g* AgJ. Im Filtrat wurde das Ag mit Salzsäure entfernt, dann mit Schwefelsäure abgeraucht und das Cd durch $H_2S$ gefällt und dann als Sulfat gewogen: 0·0857 *g* $CdSO_4$.

*b)* Zweite Fällung aus der Mutterlauge:

IV. 0·2388 *g* gaben 0·1400 *g* $CO_2$ und 0·0530 *g* $H_2O$.
V. 0·1592 *g* gaben 9·9 *cm*³ N bei 16° und 742 *mm* Druck.
VI. 0·2734 *g* gaben 0·2050 *g* AgJ und wie oben weiter 0·1303 *g* $CdSO_4$.

In 100 Teilen gefunden:

| | C | H | N | Cd | J |
|---|---|---|---|---|---|
| I. .... | 16·67 | 2·21 | — | — | — |
| II. .... | — | — | 7·67 | — | — |
| III. .... | — | — | — | 24·56 | 40·74 |
| IV. .... | 16·00 | 2·48 | — | — | — |
| V. .... | — | — | 7·09 | — | — |
| VI. .... | — | — | — | 25·66 | 40·51 |

In dem Präparat, das mit weniger Jodcadmium dargestellt wurde, ist das Atomenverhältnis von Cadmium zu Jod nahezu 1 : 1, in dem aus mehr Jodkalium 2 : 3. Es liegen demnach basische Doppelsalze vor, in denen das Cadmium zum Teil Hydroxyle bindet.

Es wurde noch ein zweites $CdJ_2$-Doppelsalz hergestellt, indem 3 *g* des Sirups zunächst mit frisch destillierter Jodwasserstoffsäure neutralisiert und dann erst 4·5 *g* $CdJ_2$ zugesetzt wurden.

Es geschah dieses derart, daß die neutralisierte Verbindung zum Sirup gedampft, dann in einem Kölbchen mit dem anderthalbfachen Gewicht festen Jodkadmiums vermischt und die nach dem Erwärmen erfolgte Lösung mit Alkoholäther gefällt, die Fällung wiederholt in Wasser gelöst und anfangs mit Ätheralkohol, später mit Alkohol allein ausgefällt wurde. Beim anhaltenden Kneten erstarrte die Fällung amorph. Zum Unterschied der früheren Fällung ist die Substanz in Wasser sehr leicht löslich.

I. 0·1906 *g* gaben 0·1378 *g* $CO_2$ und 0·0586 *g* $H_2O$.
II. 0·2216 *g* gaben 0·1594 *g* $CO_2$ und 0·0683 *g* $H_2O$.
III. 0·2311 *g* gaben 0·2029 *g* AgJ; im Filtrat wurde Cd bestimmt und als $CdSO_4$ = 0·0613 *g* gewogen.

| | 1 | 2 | 3 |
|---|---|---|---|
| C .......... | 19·72 | 19·62 | — |
| H .......... | 3·44 | 3·45 | — |
| Cd ......... | — | — | 14·22 |
| J ........... | — | — | 47·44 |

Cadmium und Jod stehen hier im Verhältnis von 1 : 3 Atomen.

**Naphthalinsulfoverbindung.**

3 *g* Sirup in Wasser gelöst, wurden mit 15 *g* β-Naphthalinsulfochlorid, in 150 $cm^3$ Äther gelöst, und mit 20 $cm^3$ $^n/_1$ normaler NaOH geschüttelt, nach einer Stunde wieder 20 $cm^3$ NaOH zugesetzt, nach einer weiteren Stunde wieder 20 $cm^3$ und schließlich nach zwei Stunden noch 20 $cm^3$ und dann noch eine Stunde geschüttelt. Die Flüssigkeit reagiert stark alkalisch. Im Scheidetrichter wurde von Äther getrennt und noch zweimal mit Äther ausgeschüttelt. Auf Zusatz von HCl fällt sodann eine harzige Masse aus, die sich pflasterartig zusammenballt. In der Reibschale mit Wasser angeknetet, erhärtet die Substanz allmählich und läßt sich pulvern. Sie wurde abgesaugt und so oft mit kleinen Mengen Wassers angerührt und wieder abgesaugt, bis die Chlorreaktion nur mehr sehr schwach eintrat. Es wurden so 11 *g* der Verbindung erhalten. 5 *g* davon wurden in Alkohol heiß gelöst, von einer geringen Trübung durch Filtration getrennt und durch Wasser gefällt. Durch Zerreiben unter Wasser ließ sich die Fällung in ein amorphes Pulver verwandeln, das bis zum vollständigen Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen wurde.

Für die Analyse wurde die Substanz im Vakuum bei 72° getrocknet.

I. 0·1257 *g* gaben 0·2697 *g* $CO_2$ und 0·0543 *g* $H_2O$.
II. 0·1228 *g* gaben 0·2612 *g* $CO_2$ und 0·0461 *g* $H_2O$.
III. 0·1899 *g* gaben 12 $cm^3$ N bei 19° und 740 *mm* Druck.
IV. 0·1911 *g*, mit Natriumsuperoxyd und Soda geschmolzen, gaben 0·1730 *g* $BaSO_4$.
V. 0·1352 *g*, mit Bleichromat überschichtet, gaben 0·2992 *g* $CO_2$ und 0·0580 *g* $H_2O$.
VI. 0·1450 *g*, mit Bleichromat überschichtet, gaben 0·3101 *g* $CO_2$ und 0·0586 *g* $H_2O$.
VII. 0·2137 *g*, mit Natriumsuperoxyd und Soda geschmolzen, gaben 0·1900 *g* $BaSO_4$.
VIII. 0·1600 *g* gaben 10·1 $cm^3$ N bei 20° und 736·5 *mm* Druck.

In 100 Teilen gefunden:

| | C | H | N | S |
|---|---|---|---|---|
| I. .... | 58·52 | 4·83 | — | — |
| II. ... | 58·01 | 4·20 | — | — |

| | C | H | N | S |
|---|---|---|---|---|
| III. .... | — | — | 7·14 | — |
| IV. .... | — | — | — | 12·43 |
| V. .... | 58·52 | 4·80 | — | — |
| VI. .... | 58·33 | 4·52 | — | — |
| VII. .... | — | — | — | 12·21 |
| VIII. .... | — | — | 7·12 | — |

## Pikrat.

Der Rest des Sirups (30 *g*) wurde in 30 *cm*³ 50prozentigem Alkohol gelöst und mit 350 *cm*³ einer 5prozentigen alkoholischen Pikrinsäurelösung heiß vermischt. Nach dem Erkalten bildet sich eine reichliche Kristallisation, die abgesaugt und zweimal aus heißem Wasser umkristallisiert wurde. Sie wog dann 21 *g*.

I. 1599 *g*, bei 100° getrocknet, wobei sie an Gewicht nicht verloren, gaben 0·2232 *g* $CO_2$ und 0·0635 *g* $H_2O$.

II. 0·1647 *g* gaben 27·9 *cm*³ N bei 18° und 733 *mm* Druck.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{12}H_{17}O_9N_5$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C .......... | 38·40 | 38 07 |
| H .......... | 4·53 | 4·44 |
| N .......... | 18·66 | 18·88 |

Nach der Analyse liegt demnach das Pikrat des Lysins vor. Diese Annahme wird auch durch die Analyse des daraus dargestellten Chloroplatinates bestätigt.

3 *g* des umkristallisierten Pikrates wurden mit Wasser zu einem Brei angerührt und mit 10 *cm*³ dreifach normaler HCl erwärmt, wobei unter Farbenänderung Zersetzung des Pikrates eintrat. Nach dem Erkalten wurde von der ausgeschiedenen Pikrinsäure abgesaugt und das Filtrat mit Äther erschöpfend ausgeschüttelt. Hernach wurde abgedampft und eine 0·8 *g* Pt enthaltende Lösung von Platinchlorid zugefügt; nun wurde abermals eingedampft und mit Alkohol angerührt. So wurden 4 *g* kristallisiertes Platindoppelsalz erhalten. Es wurde dann

in der geringsten Menge heißen Wassers gelöst und mit zirka 40 *cm*³ heißem Alkohol vermischt.

Beim Erkalten fallen lange Prismen aus.

Nach den vorliegenden Angaben soll das Lysinchloroplatinat ein Molekül Kristallalkohol enthalten. Nach unserer Analyse scheint es bei langem Trocknen im Vakuum schon einen Teil des Alkohols zu verlieren, da C zu niedrig, Pt zu viel gefunden wurde.

0·2544 *g* gaben 0·1307 *g* $CO_2$, 0·070 *g* $H_2O$ und 0·0868 *g* Pt.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_6H_{14}N_2O_2.H_2PtCl_6+C_2H_5OH$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C | 15·89 | 14·01 |
| H | 3·64 | 3·12 |
| Pt | 32·69 | 34·12 |

Es wurde daher das Platinat nochmals in Wasser gelöst, filtriert und stark eingedampft. Beim Erkalten erstarrte die Masse vollständig zu hübschen Kristallen; sie wurden zerrieben und im Vakuum über $H_2SO_4$ getrocknet.

0·2964 *g* gaben 0·1427 *g* $CO_2$, 0·0757 *g* $H_2O$ und 0·1041 *g* Pt.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_6H_{14}N_2O_2.H_2PtCl_6$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C | 12·94 | 13·13 |
| H | 3·08 | 2·86 |
| Pt | 35·00 | 35·12 |

Dieses Chloroplatinat ist daher alkoholfrei.

Als die Mutterlauge des Lysinpikrates nicht mehr kristallisierte, wurde mit Schwefelsäure versetzt und mit Äther so lange ausgeschüttelt (10 mal), bis in diesen keine Pikrinsäure mehr überging. Nun wurde die Trennung der Hexonbasen nach Kossel mit Silbernitrat und Ätzbaryt vorgenommen und

konnte Arginin in Form der Silberverbindung nachgewiesen werden. Dieselbe wurde nach zweimaliger Umkristallisation fast farblos erhalten und schmolz bei 186 bis 187°. Nach der Titration des Arginins mit Salpetersäure sind 0·5 *g* Arginin vorhanden. Auch Histidin scheint vorhanden zu sein.

Die aus der Fällung durch Merkursulfat isolierte Base wog eingetrocknet 1·5 *g*; aus ihr wurde kristallisiertes Chlorhydrat in der Menge von 0·2 *g* erhalten.

---

# Über Stärke, Glykogen und Cellulose

von

**Zd. H. Skraup,**

w. M. k. Akad.

Auf Grund von experimentellen Untersuchungen

von

**E. Geinsperger, E. v. Knaffl, F. Menter** und **H. Sirk.**

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juli 1905.)

Die Molekulargröße der Polysaccharide ist vom chemischen und auch vom physiologischen Standpunkt von Wichtigkeit. Sie ist aber bis heute nicht einmal dem Minimalwert nach mit Sicherheit bekannt.

Die physikalischen Methoden lassen aus verschiedenen Gründen in Stich und die meisten der chemischen Methoden haben Werte geliefert, welche, wie aus anderen Erscheinungen geschlossen werden kann, sicher zu klein sind.

Es schien deshalb von Interesse, eine neue chemische Methode zu versuchen.

Diese besteht darin, die Polysaccharide der Einwirkung von Essigsäureanhydrid zu unterziehen, das mit Salzsäuregas gesättigt ist.

Wie Bodart zuerst gezeigt hat, wirkt dieses Reagens auf den der Gruppe der Disaccharide angehörigen Milchzucker derart ein, daß ohne Spaltung des Moleküls ein der Acetylchlorglykose analoger Stoff der Formel $C_{12}H_{14}O_3(OC_2H_3O)_7Cl$ entsteht, und Analoges hat später Foerg bei der Maltose, haben Skraup und König bei der Cellobiose gefunden.

Es war darum zu erwarten, daß Stärke und andere Polysaccharide von höherem Molekulargewicht mit dem Gemisch von Essigsäureanhydrid-Salzsäure zunächst derartig reagieren, daß eine Spaltung unterbleibt, neben Acetyl Chlor eintritt und der Acetylchlorglykose analoge Verbindungen entstehen. Die Bestimmung des Chlorgehaltes konnte einen Maßstab der fortschreitenden Reinigung und schließlich die Grundlage zur Berechnung des Molekulargewichtes geben. Daß letzterer Schluß nur unter der Annahme richtig ist, daß ein einziges Chloratom eingetreten ist und darum wieder nur eine Minimalzahl gibt, braucht wohl nicht besonders hervorgehoben zu werden.

Die Einwirkung des Gemisches von Essigsäureanhydrid und Salzsäuregas konnte aber auch noch in anderer Weise vor sich gehen.

Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure tritt schon bei Disacchariden ein Abbau ein; so habe ich unter diesen Umständen aus Saccharose Pentacetylglykose erhalten[1] und mit König gezeigt, daß aus Cellulose das Acetat einer Biose, der Cellobiose, ensteht. Es war daher recht wahrscheinlich, daß Essigsäureanhydrid auch bei Gegenwart von Salzsäure zersplitternd wirken wird.

Bei ganz energischer Einwirkung waren durch einen Vorgang, der der Hydrolyse ganz analog ist und der Acetolyse genannt werden könnte, gechlorte Acetylverbindungen von Glykose oder von Disacchariden zu erwarten und bei gemäßigterer Reaktion Acetochlorverbindungen von jenen Zwischenstufen, die bei der Hydrolyse durch Enzyme oder durch verdünnte Säuren entstehen, bei der Stärke z. B. Derivate von Dextrinen. Und es war auch zu hoffen, daß deren Reindarstellung an der Konstanz des Chlorgehaltes kontrollierbar sei und das Molekulargewicht als Minimalzahl berechnet werden könne.

Diese Erwartungen sind nun zum großen Teile eingetroffen.

Herr Dr. Franz Menter hat gefunden, daß, wenn lösliche Stärke, in dem achtfachen Gewicht Essigsäureanhydrid

---

[1] Berl. Ber., *32*, 2413 (1899).

suspendiert, bei —20° mit Salzsäure gesättigt wird, sie nach viermonatlichem Stehen bei Zimmertemperatur zum großen Teile in Acetylchlorglykose übergegangen ist. Nach zweimonatlichem Stehen ließ sich ein Stoff von der Zusammensetzung der Acetylchlormaltose nachweisen, bei dem aber alle Kristallisationsversuche erfolglos waren.

Wird nur 14 Tage stehen gelassen, so ist das Hauptprodukt eine Verbindung $C_{74}H_{99}O_{49}Cl = C_{36}H_{42}O_{30}Cl(C_2H_3O)_{19}$ vom konstanten Chlorgehalt 1·92, die in ein Erythrodextrin $C_{36}H_{62}O_{31}$ übergeführt werden konnte. Das Acetat gab in Benzollösung durch Siedepunktserhöhung als Mol die Werte 1700 bis 2000, während sich 1830 berechnet, das freie Erythrodextrin in wässeriger Lösung aber viel zu niedrige Zahlen. Berechnet 990, gefunden 260 bis 300.

Dieses Erythrodextrin stimmt im wesentlichen mit dem Erythrodextrin überein, das F. Pregl durch Acetylierung von Stärke unter Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure erhalten hat. Man kann deshalb annehmen, daß Erythrodextrine wirklich bestehen und nicht, wie manchmal angenommen wird, Gemenge von Achroodextrin und Amylodextrin sind.

Bei noch mäßigerer Einwirkung entstanden wieder andere Verbindungen. Als die sonstigen Gewichtsverhältnisse beibehalten wurden, die Sättigung mit Salzsäuregas aber bloß bei 0° geschah, war nach 14tägigem Stehen bei Zimmertemperatur eine Verbindung von etwa 0·5% Chlor entstanden und nahezu derselbe Chlorgehalt wurde gefunden, als das zugeschmolzene Rohr etwa eine Stunde bei 40° geschüttelt wurde.

Als endlich bei demselben Sättigungsgrade bei Zimmertemperatur etwa nur so lange geschüttelt wurde, bis Lösung der Stärke eingetreten war, sank der Chlorgehalt auf 0·15%, verminderte sich aber bei der Reinigung auf 0·0375%, so daß vermutlich im wesentlichen acetylierte Stärke entstanden ist, der Chlorverbindungen anhaften.

Die Versuche, bei der Stärke die Anfangsprodukte der gleichzeitigen Acetylierung und Chlorierung zu erhalten, sind von Herrn H. Sirk weitergeführt worden und fand er einen konstant werdenden Chlorgehalt von 0·268%. Aus der Verbindung konnte lösliche Stärke wieder rückgewonnen werden.

Für die Acetochlorverbindung berechnet sich ein Molekulargewicht von 13.230, für die lösliche Stärke selbst deshalb ein solches von 7440.

Danach hätte man in ihr ein Minimum von 46 bis 50 Resten $C_6H_{10}O_5$ anzunehmen, welche Zahl zwischen jenen liegt, welche Syniewski (d. i. 36) und andrerseits Brown und Moris in ihrer letzten Arbeit ($200 \times C_6H_{10}O_5$) annehmen.

Herr E. v. Knaffl hat beim Glykogen nur die schonende Einwirkung des Gemisches von Acetanhydrid und Salzsäuregas untersucht. Vom Anhydrid wurde neunmal so viel als Glykogen genommen; die Sättigung erfolgte bei —12°. Es wurde bei Zimmertemperatur durch 20 Stunden mit der Maschine geschüttelt.

Das isolierte Acetylchlorderivat hatte einen konstanten Chlorgehalt von 0·15%, entsprechend einem Molekulargewicht von 23.630.

Durch Entchloren mit Silberacetat und Verseifen des so entstehenden Acetylesters wurde eine glykogenartige Substanz erhalten, deren Molekulargewicht mit 16.350 anzunehmen ist, welche also darnach 100 Reste $C_6H_{10}O_5$ enthielte. Diese überraschend hohe Zahl ist um so auffälliger, als die Substanz mit Glykogen sicher nicht identisch und deshalb als ein dextrinartiges Abbauprodukt anzunehmen ist.

Das Drehungsvermögen $(\alpha)_D = 192 \cdot 1$ weicht von jenem des Glykogens (196·6°) allerdings wenig ab und die Jodreaktion ist, wenn auch in der Färbung deutlich verschieden, doch der des Glykogens ähnlich. Die Löslichkeit ist aber viel, etwa 40mal größer wie die des Glykogens. Um über die Einheitlichkeit beider Substanzen ein Kriterium zu erhalten, wurden die bei der Löslichkeitsbestimmung ungelösten Partien nach dem Filtrieren und Trocknen neuerdings mit 50prozentigem Alkohol bei 16° geschüttelt.

Beim Glykogen wurde in vier derart aufeinander folgenden Bestimmungen bei 50prozentigem Alkohol gefunden, daß 100 Teile lösen 0·10, 0·07, 0·03, 0·03 Teile, bei dem Verseifungsprodukt aber 1·14, 1·17, 1·17, 1·15 Teile.

Man ist nach dem Vorerwähnten berechtigt, dem Glykogen ein noch höheres Molekulargewicht zuzuschreiben. Die Höhe dieser zwei Zahlen ist deshalb sehr auffällig, da für die lösliche Stärke bloß das Molekulargewicht 7440 gefunden wurde.

Die Versuche mit Cellulose sind von E. Geinsperger ausgeführt worden.

Auch hier wurden 10 Teile Cellulose (Filtrierpapier) mit 80 Teilen Essigsäureanhydrid genommen und die Sättigung mit Salzsäure bei —15° durchgeführt.

Nach 48stündigem Stehen wurden Chloracetylverbindungen isoliert, aus deren Chlorgehalt für das Cellulosemolekül die empirische Formel $(C_6H_{10}O_5)_{34}$ — also das Molekulargewicht = 5508 — sich berechnet. G. Bumcke und C. Wolfenstein[1] nehmen ein Molekulargewicht von 1944 an; A. Nastukoff[2] 6480.

Es ist nicht unmöglich, daß diese Zahl etwas zu klein ist; aber auch unter dieser Voraussicht ist es wahrscheinlich, daß das Molekulargewicht der Cellulose der Ordnung nach nicht größer ist als jenes, das für die lösliche Stärke und Glykogen gefunden worden ist. Nastukoff[3] hat schon die Vermutung ausgesprochen, daß das Cellulosemolekül kleiner ist wie das der Stärke. Er stützt sich aber hiebei lediglich auf kryoskopische Zahlen, die sehr weit auseinander gehen (Molekulargewicht gefunden 3091 bis 9550).

Nach 14tägiger Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur wurde eine kristallisierte Verbindung $C_{26}H_{35}O_{18}Cl$ erhalten, die identisch ist mit der Acetochlorcellobiose. Die Substanz aus Cellulose schmolz bei 195°, während für die bei der Chloracetylierung der Cellobiose entstehende Substanz der Schmelzpunkt mit 178° angegeben ist. Durch wiederholtes Umkristallisieren stieg letzterer aber gleichfalls auf 195°. Überdies zeigten sich beide Substanzen auch optisch identisch. In Chloroformlösung war $(\alpha)_D = +75 \cdot 21$ (aus Cellulose), beziehlich $(\alpha)_D = +74 \cdot 87$ (aus Cellobiose).

[1] Berl. Ber., *32*, 2507 (1899).
[2] Ebenda, *33*, 2242 (1900).
[3] A. a. O.



Durch Digerieren der Acetochlorverbindung, die direkt aus Cellulose entsteht, mit Silberacetat, entsteht eine gut kristallisierende Acetylverbindung, welche isomer mit dem Cellobioseacetat ist, das direkt aus Cellulose durch Acetylierung mit Anhydrid und Schwefelsäure entsteht, da es konstant bei 200° schmilzt, während das Cellobioseacetat bei 228° schmilzt.

Auch in dem optischen Verhalten besteht ein Unterschied. Für letzteres wurde in Chloroformlösung $(\alpha)_D = +43\cdot64$ gefunden, für das bei 200° schmelzende aber unter sonst gleichen Umständen $(\alpha)_D = -30\cdot05$ bestimmt.

Während die Darstellung der Cellobiose aus ihrem Acetat keine Schwierigkeiten bietet, mißlangen bei dem links drehenden Acetat alle Versuche, die Biose rein zu erhalten. Die Verseifung vollzog sich unter starker Braunfärbung und selbst nach dem Impfen mit Cellobiose trat nur sehr spärliche Kristallisation ein.

Diese Versuche sollen demnächst wiederholt werden.

Was die im experimentellen Teile mitgeteilten Versuche anbelangt, so sei vorausgeschickt, daß sie zu verschiedenen Zeiten und nicht in der hier gewählten Reihenfolge ausgeführt wurden. Hiedurch erklären sich verschiedene Ungleichmäßigkeiten.

Die Textierung der von den vier Bearbeitern herrührenden Teile ist mit wesentlichen Kürzungen ihren Dissertationen entnommen.

## Lösliche Stärke

von **F. Menter.**

Die lösliche Stärke wurde nach dem Verfahren von Zulkowsky[1] aus Kartoffelstärke dargestellt, so zwar, daß immer je 100 *g* Stärke auf 1 *kg* Glyzerin genommen wurde (nach Pregl), im Gegensatz zu Zulkowsky, welcher nur 60 *g* Stärke auf 1 *kg* Glyzerin zu nehmen vorschreibt. Im übrigen wurde genau nach der Angabe Zulkowsky's verfahren. Die

[1] Berl. Ber., *13*, 1396.



auf diese Weise gewonnene lösliche Stärke wurde durch Lösen in Wasser und Einfiltrieren in starken Alkohol gereinigt (Ausbeute 60%).

## I. Versuch.

10 *g* lösliche Stärke wurden mit 80 *g* Essigsäureanhydrid in einem Einschmelzrohr vermischt und in dasselbe in der Kälte (bei zirka —20°) trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Vier solcher Rohre wurden zugeschmolzen und blieben sodann 10 Tage bei Zimmertemperatur stehen. Nach dieser Zeit wurde in der Kälte geöffnet, der Inhalt durch Glaswolle filtriert und durch Durchsaugen trockener Luft möglichst vom Salzsäuregas befreit, damit die Einwirkung beim Abdestillieren des überschüssigen Essigsäureanhydrids im Vakuum nicht fortschreite.

Der nach der Vakuumdestillation verbliebene Rückstand wurde in ungefähr der sechsfachen Menge Benzol gelöst (bezogen auf die angewandte Stärkemenge) und die erwärmte Lösung in viel Petroläther gegossen, um möglichst vollständig zu fällen. (Die Mutterlaugen ergaben beim Verdunsten kaum einen Rückstand.) Die Fällung war braun gefärbt und sirupös. Die Gesamtmenge wurde nun abermals in Benzol gelöst und nur teilweise mit Petroläther gefällt, in der Weise, daß die Benzollösung immer nur in so viel Petroläther gegossen wurde, daß nur ein Teil der ganzen Menge ausfiel.

Zu bemerken ist, daß beim Eingießen der benzolischen Lösung in Petroläther die Fällung pulverig war, im Gegensatz zu den Fällungen, die beim Eingießen von Petroläther in die benzolische Lösung erhalten wurden.

Die fraktionierte Fällung wurde sechsmal wiederholt und einer der schwerst löslichen Anteile analysiert.

Das Trocknen erfolgte im Vakuum bei 60° bis zur Gewichtskonstanz, wozu 5 Stunden nötig waren.

I. 0·6223 *g* ergaben 0·0295 *g* AgCl.
II. 0·6031 *g* ergaben 0·0255 *g* AgCl.
III. 0·1373 *g* gaben 0·2439 *g* $CO_2$ und 0·0678 *g* $H_2O$.
IV. 0·1338 *g* gaben 0·2386 *g* $CO_2$ und 0·0698 *g* $H_2O$.

In 100 Teilen:

| | I | II | III | IV |
|---|---|---|---|---|
| C | — | — | 48·43 | 48·65 |
| H | — | — | 5·48 | 5·83 |
| Cl | 1·17 | 1·04 | — | — |

## II. Versuch.

Ein kleines Einschmelzrohr wurde mit 5 *g* gewöhnlicher Kartoffelstärke und 40 *g* Essigsäureanhydrid, welches mit trockenem Salzsäuregas bei —20° gesättigt worden war, beschickt und 10 Tage bei Zimmertemperatur der Einwirkung überlassen und dann wie bei Versuch I weiter behandelt. Es zeigte sich bei diesem Versuch, daß gewöhnliche Kartoffelstärke, ohne sie in die lösliche Modifikation überzuführen, nicht verwendbar ist, da nämlich alle Fällungen stark gefärbt waren. Dieser Versuch wurde infolgedessen weiter nicht verfolgt.

## III. Versuch.

Vier Rohre, in derselben Weise beschickt, wurden nach 14tägigem Stehen bei Zimmertemperatur geöffnet. Die fraktionierte Fällung wurde bei diesem Versuche noch öfter (zwölfmal) als früher durchgeführt. Wie schon vorher erwähnt, zeigte es sich, daß stets ein Teil der Fällungen leichter löslich als der andere ist. Zum Vergleich dieser Fällungen untereinander wurde auch eine der leichtestlöslichen analysiert, und zwar gab der leichtestlösliche Teil folgende Resultate:

I. 0·4400 *g*, im Vakuum bei 60° getrocknet, gaben 0·0534 *g* AgCl.
II. 0·6195 *g*, bei 60° im Vakuum getrocknet, gaben 0·0730 *g* AgCl.
III. 0·1274 *g*, im Vakuum bei 60° getrocknet, gaben 0·2305 *g* $CO_2$ und 0·0685 *g* $H_2O$.
IV. 0·1374 *g*, bei 60° im Vakuum getrocknet, gaben 0·2473 *g* $CO_2$ und 0·0728 *g* $H_2O$.

In 100 Teilen:

| | I | II | III | IV |
|---|---|---|---|---|
| C | — | — | 49·34 | 49·09 |
| H | — | — | 6·01 | 5·92 |
| Cl | 3·00 | 2·92 | — | — |

Die schwerstlösliche Menge lieferte folgenden Chlorgehalt:

0·6112 *g*, bei 60° im Vakuum getrocknet, gaben 0·0467 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

Cl........1·89.

Sie wurde noch dreimal umgefällt:

I. 0·2163 *g*, im Vakuum bei 60° getrocknet, gaben 0·0221 *g* AgCl.
II. 0·1290 *g*, im Vakuum bei 60° getrocknet, gaben 0·2349 *g* $CO_2$ und 0·0652 *g* $H_2O$.
III. 0·1300 *g*, im Vakuum bei 60° getrocknet, gaben 0·2354 *g* $CO_2$ und 0·0516 *g* $H_2O$.

In 100 Teilen:

| | I | II | III |
|---|---|---|---|
| C | — | 49·46 | 49·39 |
| H | — | 5·65 | 4·44 |
| Cl | 1·96 | — | — |

Von dieser Substanz wurde auch eine Molekulargewichtsbestimmung, und zwar auf ebullioskopischem Wege ausgeführt.

16·8724 *g* Benzol (Konstante 26·7).

| Substanzmenge | Siedeerhöhung | Molekulargewicht |
|---|---|---|
| 0·1292 | 0·019 | 2016·5 |
| 0·2287 | 0·067 | 1860·5 |
| 0·4955 | 0·112 | 2258·0 |

## IV. Versuch.

Vier Rohre wurden mit je 10 *g* löslicher Stärke und 80 *g* Essigsäureanhydrid, bei —20° gesättigt, beschickt und nach 14 Tagen in der Kälte geöffnet, das Reaktionsgemisch in der gleichen Weise wie bisher im Vakuum destilliert und der Rückstand in Benzol gelöst.

Die benzolische Lösung wurde mit Tierkohle erwärmt und filtriert, zum heißen Filtrat nur wenig Petroläther zugefügt, so daß der größte Teil der Verunreinigungen mitgerissen wurde. Der stark gefärbte Sirup wurde dann absitzen gelassen und die darüber stehende Flüssigkeit in viel Petroläther gegossen,

um möglichst quantitativ zu fällen. Die entstandene Fällung wurde abgesaugt und neuerdings, nachdem sie mit Petroläther mehrmals gewaschen, in Benzol gelöst und die fraktionierte Fällung, wie früher beschrieben, durchgeführt. Der schwerlösliche Körper gab nach siebenmaligem Fraktionieren folgende Analysenzahlen:

I. 0·9805 *g*, im Vakuum bei 90° getrocknet, gaben 0·0785 *g* AgCl.

II. 0·1448 *g*, im Vakuum bei 60° getrocknet, gaben 0·2616 *g* $CO_2$ und 0·0686 *g* $H_2O$.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{74}H_{99}O_{49}Cl$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C............. | 49·16 | 49·31 |
| H ............ | 5·48 | 5·31 |
| Cl ............ | 1·95 | 1·98 |

Diese Fällung wurde noch viermal umgefällt und mit Petroläther ausgekocht.

0·8953 *g* Substanz, bei 60° im Vakuum getrocknet, gaben 0·0555 *g* AgCl.
0·1710 *g*, im Vakuum bei 60° getrocknet, gaben 0·3091 *g* $CO_2$ und 0·0866 *g* $H_2O$.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{74}H_{99}O_{49}Cl$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C............. | 49·16 | 49·30 |
| H............. | 5·48 | 5·66 |
| Cl ............ | 1·95 | 1·92 |

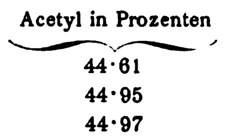
Der erhaltene Chlorkörper erwies sich sonach als identisch mit dem im vorhergehenden Versuch erhaltenen. Überdies wurde auch das optische Drehungsvermögen dieses Chloracetylproduktes bestimmt. Eine Lösung desselben in Benzol von der Konzentration $C = 4·0080$, $s = 0·8705$, lenkte im Hundertmillimeterrohr die Polarisationsebene im Mittel um $\alpha = +7·465°$ ab.

$$[\alpha]_D = 186·20.$$

Die Acetylbestimmungen wurden nach Wenzel ausgeführt, und zwar wurde bei allen drei Bestimmungen zuvor mit Natriummethylat (1:10) verseift und dann erst mit einem Gemisch von

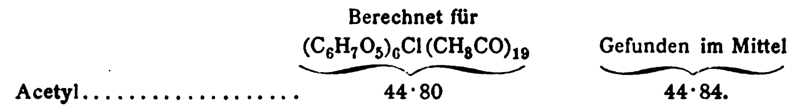
Metaphosphorsäure und phosphorsaurem Natron destilliert. In der Vorlage befand sich bei den zwei ersten Bestimmungen zirka $^{n}/_{4}$ wässerige Kalilauge, bei der dritten Bestimmung zirka $^{n}/_{4}$ Baryumhydroxydlösung. Die Titration wurde in den beiden ersten Fällen mit $^{n}/_{10}$ $H_2SO_4$, im dritten Falle mit $^{n}/_{10}$ HCl ausgeführt.

Die Resultate dieser drei Acetylbestimmungen waren folgende.



| Acetyl in Prozenten |
| --- |
| 44·61 |
| 44·95 |
| 44·97 |

In 100 Teilen:



| | Berechnet für $(C_6H_7O_5)_6Cl(CH_3CO)_{19}$ | Gefunden im Mittel |
| --- | --- | --- |
| Acetyl ................... | 44·80 | 44·84. |

Beim Rücktitrieren von Baryumhydroxyd mit Schwefelsäure wurden die Werte immer zu hoch gefunden, was wahrscheinlich auf den schwer zu erkennenden Farbenumschlag nach dem Ausfallen des Baryumsulfats zurückzuführen ist.

### Ersatz des Chlors durch Acetyl.

Das chlorfreie Acetat wurde auf folgende Weise gewonnen: 18 *g* vakuumtrockener Chlorkörper vom Chlorgehalt 1·92 % wurden in 50 $cm^3$ Eisessig gelöst und etwas mehr als die berechnete Menge Silberacetat in feingepulvertem Zustande zugesetzt. Das Gemisch wurde nun so lange am Wasserbad erwärmt, bis in der klaren Lösung kein Chlor mehr nachzuweisen war. Dann wurde filtriert und im Filtrat das überschüssige Silber mit Schwefelwasserstoff in der Wärme gefällt. Die vom Schwefelsilber befreite klare Lösung wurde bis zur Sirupdicke eingedampft, der Rückstand in Benzol gelöst, mit Petroläther möglichst quantitativ gefällt, das so erhaltene Acetat abgesaugt und mit Petroläther gewaschen. Der Sinterpunkt dieses Körpers lag bei 122° und sank nach viermaligem Umfällen auf 110°, bei welcher Temperatur er auch trotz viermaligem weiteren Umfällen konstant blieb.

0·1592 *g* Acetat, bei 70° im Vakuum getrocknet, gaben 0·2897 *g* $CO_2$ und 0·0775 *g* $H_2O$.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $(C_6H_7O_5)_5.(C_6H_7O_6).(COCH_3)_{20}$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C | 49·84 | 49·63 |
| H | 5·57 | 5·44 |

Von diesem Acetat wurden nach Wenzel zwei Acetylbestimmungen ausgeführt, und zwar wurde in beiden Fällen mit Natriummethylat (1:10) verseift und eine ungefähr $^n/_4$ Barytumhydroxydlösung als Vorlageflüssigkeit verwendet.

| | Substanzmenge | Acetyl in Prozenten | Berechnet für $(C_6H_7O_5)_5.(C_6H_7O_6).(CH_3CO)_{20}$ |
|---|---|---|---|
| I. | 0·3340 | 47·11 | 47·00 |
| II. | 0·1894 | 46·99 | — |

Die auf ebullioskopischem Wege ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung ergab folgendes Resultat:

20·79 *g* Benzol (Konstante 26·70)

| Substanzmenge | Siedepunkts-erhöhung | Molekular-gewicht | Berechnet für $C_{76}H_{102}O_{51}$ |
|---|---|---|---|
| 0·5308 | 0·080 | 1704·5 | 1830 |
| 0·6976 | 0·088 | 1992·5 | |

Überdies wurde das optische Drehungsvermögen dieses Körpers bestimmt. Eine Lösung des Acetates in Benzol von der Konzentration $C = 4·3440$, $s = 0·9007$, lenkte im Hundertmillimeterrohr im Mittel um $\alpha = +6·31°$ ab.

$$[\alpha]_D = 145·3°.$$

## Verseifung des Acetates.

Um den Körper zu erhalten, dessen Acetylsubstitutionsprodukt hier vorliegt, wurde letzteres mit alkoholischem Kali verseift. Zu diesem Zwecke wurden drei Versuche ausgeführt. Im ersten Falle wurden 2 *g* Acetat, welches bei 70° im Vakuum

bis zur Gewichtskonstanz getrocknet worden war, mit wenig absolutem Alkohol übergossen und dazu etwas mehr als die berechnete Menge 2*n* alkoholisches Kali in der Kälte zugegeben. Das entstandene Produkt war aber derart stark gefärbt, daß dieser Versuch nicht fortgesetzt wurde.

Im zweiten Falle wurde unter Kühlung mit Schnee die Verseifung durchgeführt und die mit Eisessig schwach angesäuerte wässerige Lösung des Verseifungsproduktes mit Tierkohle erwärmt und filtriert. Eine vollkommene Entfärbung des letzteren war aber auch auf diese Weise nicht zu erzielen.

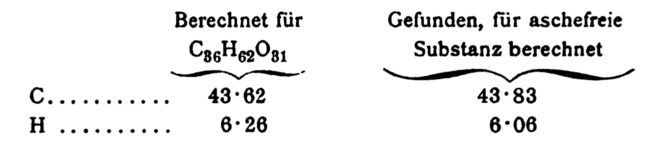
Es wurde daher im dritten Falle nach folgender Angabe verfahren. Der zur Darstellung verwendete absolute Alkohol wurde vorher behufs Zerstörung des eventuell vorhandenen Aldehyds und Hintanhaltung der dadurch bedingten starken Färbung der alkoholischen Kalilauge mit Kaliumhydroxyd längere Zeit gekocht und abdestilliert. Die mit diesem Destillat dargestellte 2*n* alkoholische Kalilauge wurde nun unter Kühlung mit Eiswasser zu einer Suspension des Acetates in absolutem Alkohol aus einer Bürette tropfenweise zugefügt, bis die berechnete Menge (für 2·88 *g* Acetat 15 $cm^3$ alkoholische Kalilauge) eingetragen war.

Sobald die Verseifung eingetreten war (nach zirka einer halben Stunde), was man an der Formänderung leicht erkannte, wurde abgesaugt, mit absolutem Alkohol gewaschen, in der geringsten Menge Wasser gelöst und, nachdem mit Eisessig schwach angesäuert wurde, mit absolutem Alkohol möglichst quantitativ gefällt. Das erhaltene Produkt zeigte auch jetzt noch, nachdem es abgesaugt und mit absolutem Alkohol und trockenem Äther gewaschen war, eine Gelbfärbung. Daher wurde es in möglichst wenig Wasser gelöst, zu dem Sirup Bleicarbonat zugesetzt und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nachdem das Bleisulfid abgesaugt war, wurde in der Lösung der Schwefelwasserstoff durch Einleiten von Kohlendioxyd vertrieben und das Verseifungsprodukt mit absolutem Alkohol gefällt. Dieser Körper wurde durch sechsmaliges Umfällen gereinigt.

0·1191 *g*, bei 100° im Vakuum getrocknet, gaben bei der Elementaranalyse 0·0003 *g* Asche, 0·1898 *g* $CO_2$ und 0·0640 *g* $H_2O$.



In 100 Teilen:



| | Berechnet für $C_{36}H_{62}O_{31}$ | Gefunden, für aschefreie Substanz berechnet |
|---|---|---|
| C .......... | 43·62 | 43·83 |
| H .......... | 6·26 | 6·06 |

Nach dreimaligem Umfällen aus Wasser mit absolutem Alkohol ergab die Elementaranalyse folgendes Resultat:

0·1486 *g*, bei 100° im Vakuum getrocknet, gaben 0·0001 *g* Asche, 0·2348 *g* $CO_2$ und 0·0848 *g* $H_2O$.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{36}H_{62}O_{31}$ | Gefunden, auf aschefreie Substanz gerechnet |
|---|---|---|
| C .......... | 43·62 | 43·68 |
| H .......... | 6·26 | 6·47 |

Die Bestimmung des optischen Drehungsvermögens dieses Dextrins ergab folgendes Resultat:

Eine Lösung desselben in Wasser von der Konzentration $C = 4·2704$, $s = 1·0172$ lenkte im Hundertmillimeterrohr die Polarisationsebene im Mittel um $+6·863°$ ab.

$$[\alpha]_D = +160·8.$$

Hervorzuheben sind ferner das Reduktionsvermögen und die den Erythrodextrinen charakteristische weinrote Färbung, welches dieses Dextrin mit Jodlösung gibt. Mit Phenylhydrazin reagiert dieser Körper nicht.

Als Resultat bei der Bestimmung des Reduktionsvermögens ergab sich, daß 1 *g* Dextrin 26·1 $cm^3$ Fehling'scher Lösung reduziert, entsprechend 0·2881 *g* Kupferoxyd.

Die Rotfärbung mit Jodlösung tritt schon in sehr verdünnten Lösungen ein, und zwar war bei Zusatz eines Tropfens $^n/_{10}$ Jodlösung zu einer Substanzlösung, welche in 100 $cm^3$ 0·0005 *g* Dextrin enthielt, noch deutliche Rotfärbung wahrzunehmen. Das Gleiche war bei einem Versuch mit stärkerer Substanzlösung, aber sehr verdünnter Jodlösung zu bemerken.

Die Molekulargewichtsbestimmung, welche auf kryoskopischem Wege ausgeführt wurde, ergab folgende Werte:

21·35 *g* Wasser (Konstante = 19).

| | | Molekulargewicht | |
|---|---|---|---|
| Substanzmenge | Erniedrigung | gefunden | berechnet für $C_{36}H_{62}O_{31}$ |
| 0·2080 | 0·0600 | 308·5 | 990 |
| 0·3044 | 0·0980 | 265·5 | |

Die Molekulargewichtsbestimmung des freien Dextrins steht nicht im Einklange mit den Ergebnissen bei dessen Acetat. Es ist das wohl damit zu erklären, daß die wässerige Lösung der Substanz nur nach sehr starkem Unterkühlen zum Gefrieren zu bringen war und dadurch die Werte für die einzelnen Erniedrigungen zu hoch gefunden wurden.

## V. Versuch.

Vier Einschmelzrohre wurden mit je 10 *g* löslicher Stärke und 80 *g* Essigsäureanhydrid, welches bei —20° mit trockenem Salzsäuregas gesättigt worden war, beschickt und bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Nach 4 Monaten wurden die Rohre in der Kälte geöffnet und deren Inhalt, nachdem er durch Hindurchleiten von trockener Luft möglichst vom Salzsäuregas befreit war, im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde unter gelindem Erwärmen in Benzol gelöst, wobei er sich als noch leichter löslich als bisher erwies. Diese Lösung wurde in viel Petroläther gegossen, um möglichst quantitativ zu fällen. Der erhaltene Sirup wurde neuerdings in Benzol gelöst und mit Tierkohle gekocht. Der durch abermaliges Fällen mit Petroläther nahezu farblos erhaltene Körper wurde mehrmals mit Petroläther ausgekocht und die Auskochungen in Kristallisierschalen filtriert. Schon nach kurzer Zeit fand eine kristallinische Abscheidung statt, welche nach zweimaligem Umkristallisieren aus Petroläther einen konstanten Schmelzpunkt bei 72·5° zeigte. Alle weiteren Fraktionen, welche aus den folgenden Auskochungen gewonnen wurden und sehr gut kristallisiert waren, zeigten nach zweimaligem Umfällen ebenfalls einen konstanten Schmelzpunkt bei 72·5°. Sie wurden daher miteinander vereinigt.

0·1183 *g*, bei 60° im Vakuum getrocknet, gaben 0·2006 *g* $CO_2$ und 0·0571 *g* $H_2O$.

0·2756 *g* dieser Substanz, bei 60° im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, gaben 0·1079 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{14}H_{19}O_9Cl$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C | 45·84 | 46·00 |
| H | 5·18 | 5·39 |
| Cl | 9·68 | 9·68 |

Schmelzpunkt also sowie auch Analysenzahlen ließen keinen Zweifel bestehen, daß vorliegender Körper mit Tetraacetylmonochlorglukose identisch ist.

Dadurch wurde die Voraussetzung, daß bei intensiver und langandauernder Einwirkung die Spaltung des Stärkemoleküls bis zur Glukose fortschreitet, gerechtfertigt.

In Erwägung dessen wurde versucht, ob bei kürzerer Einwirkung vorgenannter Reagentien die Chloracetylmaltose zu erhalten wäre. Dies führte zum

### VI. Versuch.

Ein kleines Einschmelzrohr wurde mit 5 *g* löslicher Stärke und 40 *g* Essigsäureanhydrid, welches bei 0° mit trockenem Salzsäuregas gesättigt war, beschickt und nun 6 Tage lang bei 40° geschüttelt. Diese Einwirkungsdauer kommt in Verbindung mit der höheren Temperatur (40°) ungefähr einer 2 Monate langen Einwirkung bei Zimmertemperatur gleich. Lösung der Stärke war bereits nach 40 Minuten eingetreten. Der Rohrinhalt wurde wie bisher im Vakuum abgedampft, nachdem er vorher vom Salzsäuregas befreit worden war und der Destillationsrückstand in Benzol gelöst. Durch fraktioniertes Fällen mit Petroläther wurde der Körper in gleicher Weise wie bisher gereinigt.

0·5182 *g* gaben, bei 60° im Vakuum getrocknet, 0·1105 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{26}H_{19}O_9Cl$ | Gefunden |
|---|---|---|
| Cl | 5·35 | 5·27 |

Man kann mit ziemlicher Bestimmtheit annehmen, daß dieser Körper mit Chloracetylmaltose identisch ist. Es gelang aber trotz Impfen etc. leider nicht, denselben kristallisiert zu erhalten.

In den folgenden Versuchen wurden Einwirkungen von geringer Intensität und Zeitdauer studiert. So wurden im

### VII. Versuch

vier Einschmelzrohre in gleicher Weise wie bisher mit Stärke und Essigsäureanhydrid beschickt, nur mit dem Unterschiede, daß letzteres bei 0° mit Salzsäuregas gesättigt war. Nach 14tägigem Stehen bei Zimmertemperatur wurden dieselben in der Kälte geöffnet und ihr Inhalt nach Entfernung der Salzsäure abgedampft. Der Rückstand wurde in Benzol gelöst, mit Petroläther gefällt und der erhaltene Körper durch sechsmaliges fraktioniertes Fällen gereinigt.

0·5700 *g* bei 60° im Vakuum getrocknete Substanz gaben 0·0162 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

Cl..........0·696.

Nach weiterem Umfällen gaben 0·6416 *g* Substanz, bei 60° im Vakuum getrocknet, 0·0131 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

Cl.........0·5049.

Dieser Chlorgehalt ist als konstant zu betrachten, da er nach weiterem fünfmaligen Umfällen sich nicht wesentlich änderte.

0·8688 *g* Substanz, bei 60° getrocknet, gaben 0·0173 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

Cl.........0·4923.

### VIII. Versuch.

Ein in gleicher Weise beschicktes Rohr wurde bei 40° und nur so lange geschüttelt, bis die Stärke eben in Lösung gegangen war (nach 40 Minuten), und dann sogleich geöffnet. Das Essigsäureanhydrid war auch in diesem Falle bei 0°

mit trockenem Salzsäuregas gesättigt worden. Die von der schwerst löslichen Fraktion ausgeführte Chlorbestimmung ergab folgendes Resultat:

1·0074 *g* Substanz, bei 60° im Vakuum getrocknet, gaben 0·0154 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

Cl.........0·3782.

Wegen Mangels an Substanz wurde dieser Versuch nicht weitergeführt.

## IX. Versuch.

Auch in diesem Falle wurde ein Einschmelzrohr mit Stärke und mit bei 0° mit Salzsäuregas gesättigtem Essigsäureanhydrid beschickt. Dasselbe wurde, um die Intensität der Einwirkung noch mehr herabzumindern, nur bei Zimmertemperatur geschüttelt, bis eben Lösung der Stärke eingetreten war, was nach $2^1/_2$ Stunden der Fall war, und dann sogleich geöffnet. Der aus dieser Darstellung erhaltene Körper zeigte nach viermaliger fraktionierter Fällung folgenden Chlorgehalt:

0·8708 *g*, im Vakuum bei 60° getrocknet, gaben 0·0056 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

Cl..........0·150.

Nach weiterer siebenmaliger fraktionierter Fällung verminderte sich der Chlorgehalt um nahezu 75%.

1·1240 *g* Substanz gaben, bei 60° im Vakuum getrocknet, 0·0017 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

Cl.........0·0375.

Die fraktionierte Fällung konnte wegen Mangels an Substanz nicht mehr fortgesetzt werden.

Man kann aber mit ziemlicher Bestimmtheit annehmen, daß dieser Körper ein Gemenge ist. Es läßt sich also aus vorhergehender Versuchsreihe schließen, daß sowohl länger dauernde Einwirkung als auch erhöhte Temperatur und die stärkere Konzentration an Salzsäure eine immer tiefer greifende Spaltung des Stärkemoleküls bewirken. Der besseren Übersicht

halber will ich nachstehend eine kurze Übersicht aller von mir durchgeführten Versuche und der dabei entstehenden Körper geben.

| Dauer der Einwirkung | Temperatur | Gesättigt mit HCl bei | Cl-Gehalt in Prozenten | Endprodukt |
|---|---|---|---|---|
| 7 Stunden geschüttelt | Zimmertemperatur | 0° | 0·037 | |
| 40 Minuten geschüttelt | 40° | 0° | 0·378 | |
| 14 Tage stehen gelassen | Zimmertemperatur | 0° | 0·49 | |
| 14 Tage stehen gelassen | Zimmertemperatur | —20° | 1·92 | Chloracetylprodukt eines Erythrodextrins der Formel $C_{36}H_{62}O_{31}$ |
| 6 Tage geschüttelt | 40° | 0° | 5·27 | Chloracetylmaltose |
| 4 Monate stehen gelassen | Zimmertemperatur | —20° | 9·68 | Chloracetylglukose |

## Gemäßigte Reaktion mit löslicher Stärke

von H. Sirk.

Es handelte sich bei den nun folgenden Versuchen darum, die Chloracetylierung von löslicher Stärke womöglich so zu leiten, daß ein Abbau nicht stattfindet. Anhaltspunkte ergaben sich aus den vorstehend beschriebenen Versuchen von Menter. Da bei den im Versuch IX beschriebenen Bedingungen anscheinend im wesentlichen bloß Acetylierung stattfindet, wurde die Sättigung mit Salzsäure zwar auch bei 0° vorgenommen, die Einwirkung aber einmal durch 14 Tage bei Zimmertemperatur, das andere Mal durch 7 Stunden bei 40° durchgeführt.

Fünf Bombenrohre mit je 10 *g* löslicher Stärke und 80 *g* Essigsäureanhydrid, welches bei 0° mit HCl gesättigt war, beschickt, wurden nach 14tägigem Stehen bei Zimmertemperatur in der Kälte geöffnet und mittels Durchsaugen von trockener Luft möglichst vom HCl-Gas befreit. Dann wurde im Vakuum das überschüssige Essigsäureanhydrid abdestilliert.

Der Destillationsrückstand wurde in 400 $cm^3$ Benzol gelöst. In diese Lösung wurde das gleiche Volumen Ligroin eingegossen, wodurch ein Teil der Substanz ausgefällt wurde. Die Fällung wurde durch Abgießen von der Flüssigkeit getrennt und wieder in 400 $cm^3$ Benzol gelöst. Aus dieser Lösung wurde wieder ein Teil der Substanz durch Eingießen des halben Volumens an Ligroin gefällt. Diese fraktionierte Fällung wurde noch weitere drei Male fortgesetzt.

Die so ausgefällte Substanz wurde in einer kleineren Menge Benzol (zirka 250 $cm^3$) gelöst und durch überschüssiges Ligroin wieder gefällt.

Von den 7 *g* der so erhaltenen Substanzmenge (I) wurde eine Chlorbestimmung gemacht.[1] 0·93653 *g* trockene Substanz ergaben 0·0153 *g* AgCl, entsprechend 0·39% Cl.

Die übrige Menge der eben erwähnten Substanz wurde in einem Minimum Benzol gelöst und die fraktionierte Fällung in derselben Weise, wie oben erwähnt, dreimal durchgeführt.

Von der so erhaltenen Substanzmenge gaben 0·9062 *g* (getrocknet) 0·0115 *g* AgCl, entsprechend **0·31% Cl.**

Da dieser Chlorgehalt von dem vorigen (0·39%) nur wenig abweicht, so kann die früher erhaltene Substanzmenge I als einheitlich angesehen werden. Sie stellt, wie sich aus ihrer Darstellung ergibt, den in Benzol schwerst löslichen Anteil der Reaktionsprodukte vor.

---

[1] Diese und die folgenden zur Analyse verwendeten Substanzen wurden in der von Pregl (Zeitschr. für analytische Chemie, *40*, 781 bis 785, Dezember 1901) angegebenen Vakuumtrockenvorrichtung bei einer Temperatur von 80° und einem Vakuum von zirka 15 *mm* Hg getrocknet. In dem kalten Teile des evakuierten Rohres wurde ein Schiffchen mit geschabtem Paraffin und gekörntem Ätzkali gegeben. Das Trocknen nahm so bis zu 30 Stunden und darüber in Anspruch.

Zu dem beim dritten Umfällen des Rohproduktes erhaltenen Filtrate wurden 200 $cm^3$ Ligroin hinzugefügt und von den 13 *g* der so erhaltenen, in Benzol etwas leichter löslichen Substanzmenge *B* ergaben 0·7387 *g* (getrocknet) 0·0326 *g* AgCl, entsprechend **1·07 % Cl.**

Durch dreimaliges Umfällen dieser Substanz, welches in ähnlicher Weise ausgeführt wurde wie bei Substanz I, wurden 5 *g* einer Substanz *C* erhalten, von der 1·2927 *g* (getrocknet) 0·0437 *g* AgCl gaben, entsprechend **0·84 % Cl.**

Da dieser Chlorgehalt mit dem aus der ersten Substanzmenge erhaltenen nicht übereinstimmt, so läßt sich über diese ihrer Darstellung nach in Benzol leichter lösliche Substanzmenge nichts sagen, als daß sie einen höheren Chlorgehalt als die früher erhaltene Substanzmenge *A* hat. Indem zu dem beim zweiten Umfällen des Rohproduktes erhaltenen Filtrat 200 $cm^3$ Ligroin hinzugefügt wurden, würden 18 *g* einer noch leichter löslichen Substanzmenge erhalten, von der 0·7511 *g* (getrocknet) 0·0465 *g* AgCl ergaben, entsprechend **1·21 % Cl.**

Die übrige Substanzmenge wurde wie bei Substanz I dreimal aus benzolischer Lösung mit Ligroin umgefällt. Von den 10 *g* der so erhaltenen Substanzmenge ergaben 1·3131 *g* (getrocknet) 0·0679 *g* AgCl, entsprechend **1·28 % Cl.**

Da dieser Chlorgehalt von dem vorigen (1·21 %) nur wenig abweicht, so muß diese Substanz *C* als einheitlich angesehen werden.

Es sind also bei diesem Versuch zwei verschiedene Chloracetylprodukte entstanden: das in Benzol schwerer lösliche vom Chlorgehalt $\frac{0\cdot39+0\cdot31}{2} = 0\cdot35\,\%$ und das in Benzol leichter lösliche vom Chlorgehalt $\frac{1\cdot21+1\cdot28}{2} = 1\cdot25\,\%$, während Menter bei seinem Versuch, zu welchem er nur 10 *g* Stärke verwendet hat, nur ein Chloracetylprodukt vom Chlorgehalt 0·49 % fand. Bei diesem Versuch können wir beobachten, daß der Chlorgehalt der Chloracetylprodukte mit der zunehmenden Löslichkeit derselben in Benzol steigt, was auch die Betrachtung einiger Versuche von Menter ergibt.

In der Absicht, für das oben erwähnte Chloracetylprodukt von zirka **0·35 % Cl** eine bequemere Darstellungsmethode zu finden, wurde die Acetylierung der Stärke bei 40° durchgeführt, statt wie früher bei Zimmertemperatur, wobei die Dauer der Einwirkung von 14 Tagen auf 7 Stunden heruntergesetzt wurde.

Es wurden also 10 *g* löslicher Stärke mit 80 *g* bei 0° mit HCl gesättigten Essigsäureanhydrids in einem weiten Bombenrohr bei 40° 7 Stunden lang geschüttelt, wobei nach einer halben Stunde Lösung eingetreten war. Dann wurde wie beim früher geschilderten Versuchsverfahren und in ganz derselben Weise wie früher mit den entsprechenden Mengen Benzol und Ligroin fraktioniert. Die fraktionierte Fällung wurde aber hier sechsmal durchgeführt.

Von der auf diese Art dargestellten schwerst löslichen Substanzmenge *D*, zirka 10 *g*, gaben 0·3740 *g* (getrocknet) 0·0041 *g* AgCl, entsprechend 0·27 % Cl.

Zu dem bei der dritten Fraktion erhaltenen Filtrat wurde ein Drittel seines Volumens an Ligroin hinzugefügt und so 1·1 *g* einer etwas leichter löslichen Substanzmenge erhalten, von der 0·4585 *g* (getrocknet) 0·0126 *g* AgCl ergaben, entsprechend **0·67 % Cl.**

Ebenso wurde zu dem bei der zweiten Fraktion erhaltenen Filtrat ein Drittel seines Volumens an Ligroin hinzugefügt und so 1 *g* einer noch leichter löslichen Substanzmenge gewonnen, von der 0·4080 *g* (getrocknet) 0·0114 *g* AgCl ergaben, entsprechend **0·69 % Cl.**

Wie wir schon bei dem vorigen Versuch gesehen haben, entsteht also auch bei dieser kürzer dauernden, bei höherer Temperatur ausgeführten Acetylierung eine Substanz *(D)* von ähnlichem Chlorgehalt (0·27 %) wie beim vorigen Versuch. Ebenso beobachten wir auch hier wieder das Steigen des Chlorgehaltes der Chloracetylprodukte mit ihrer Löslichkeit in Benzol.

Nun wurde eine größere Stärkemenge nach dem beim eben besprochenen Versuch angewandten Acetylierungsverfahren behandelt. Es wurden 90 *g* lösliche Stärke in drei gleichen Portionen mit je 240 *g* Essigsäureanhydrid, welches bei 0° mit HCl gesättigt war, in einem weiten Bombenrohr bei 40°

7 Stunden lang geschüttelt. Dann wurde in ganz derselben Weise wie beim vorigen und vorvorigen Acetylierungsversuch mit den entsprechenden Mengen Benzol und Ligroin fraktioniert, aber die Fraktionierung jetzt nur viermal durchgeführt. Von der so erhaltenen schwerst löslichen Substanzmenge *G* (zirka 90 *g*) gaben:

I. 0·2258 *g* (getrocknet) 0·0059 *g* AgCl, entsprechend 0·34% Cl.
II. 0·3915 *g* (getrocknet) 0·0064 *g* AgCl, entsprechend 0·40% Cl.

Um zu unterscheiden, ob nicht etwa ein Gemenge von mehreren Chloracetylprodukten verschiedenen Chlorgehaltes vorliegen, wurden 5 *g* dieser Substanz in 45 $cm^3$ Benzol gelöst und durch Eingießen von 7 $cm^3$ Ligroin ein Niederschlag erzeugt, welcher wieder in derselben Menge Benzol gelöst wurde.

Diese Lösung ließ, mit 3 $cm^3$ Ligroin versetzt, die schwerst löslichen Anteile *A* der verwendeten Substanzmenge ausfallen. Das bei der ersten Fraktionierung der verwendeten Substanzprobe erhaltene Filtrat wurde mit überschüssigem Ligroin versetzt, wodurch die leichtest löslichen Anteile *B* der Probe gefällt wurden.

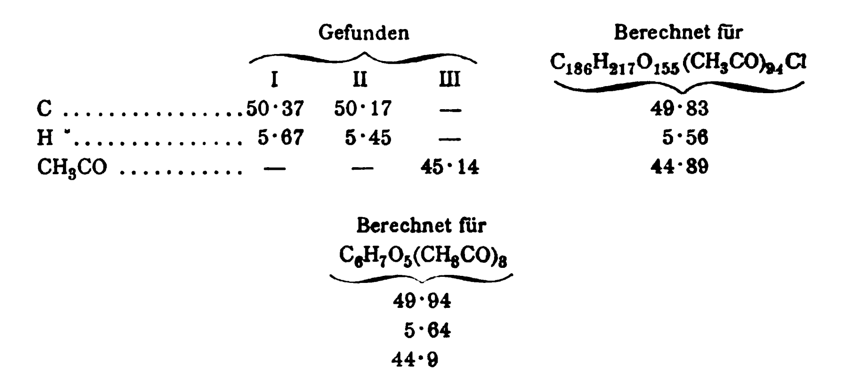
0·5372 *g* getrockneter Substanz *A* gaben 0·0096 *g* AgCl, entsprechend 0·44% Cl.
0·8094 *g* getrockneter Substanz *B* gaben 0·0123 *g* AgCl, entsprechend 0·38% Cl.

Auf Grund der annähernden Übereinstimmung der Chlorgehalte von *A* und *B* wurde das ursprünglich erhaltene Chloracetylprodukt *G* (wie sich später herausstellte. irrtümlicherweise) als einheitlich angesehen und von ihm C-, H- und $CH_3CO$-Bestimmungen gemacht.

I. 0·2653 *g* (getrocknet) gaben 0·4900 *g* $CO_2$ und 0·1344 *g* $H_2O$.
II. 0·2185 *g* (getrocknet) gaben 0·4019 *g* $CO_2$ und 0·1064 *g* $H_2O$.

Bei der Acetylbestimmung nach Wenzel erforderten 0·2779 *g* getrockneter Substanz 29·16 $n/_{10}$ KOH, entsprechend 45·14% Acetyl.

Daraus in 100 Teilen:



| | Gefunden | | | Berechnet für $C_{186}H_{217}O_{155}(CH_3CO)_{94}Cl$ |
|---|---|---|---|---|
| | I | II | III | |
| C | 50·37 | 50·17 | — | 49·83 |
| H | 5·67 | 5·45 | — | 5·56 |
| $CH_3CO$ | — | — | 45·14 | 44·89 |

| Berechnet für $C_6H_7O_5(CH_3CO)_3$ |
|---|
| 49·94 |
| 5·64 |
| 44·9 |

Die Berechtigung der dem Chloracetylprodukt zugeschriebenen Formel $C_{186}H_{217}O_{155}(CH_3CO)_{94}Cl$ ergibt sich aus folgenden Gründen: Aus dem Chlorgehalt[1] von 0·39% folgt bei der Annahme von nur 1 Cl im Molekül für das Chloracetylprodukt ein Molekulargewicht von zirka 9000; denn $0 \cdot 39 : 100 = 35 : M$, woraus $M = 9000$.

Aus den angeführten Zahlen ergibt sich, daß man für die Berechnung der Formel des Chloracetylproduktes ebensogut $C_6H_7O_5(CH_3CO)_3$ anwenden kann, da der sich aus ihr ergebende C-, H- und $CH_3CO$-Gehalt sehr nahe mit dem aus der anderen Formel sich ergebenden übereinstimmt. In erster Annäherung kann man daher das vorliegende Chloracetylprodukt unter Vernachlässigung seines Chlorgehaltes als Polymeres von $C_6H_7O_5(CH_3CO)_3$ auffassen und infolgedessen die Anzahl der in ihm enthaltenen Hexosengruppen berechnen.

Da das Chloracetylprodukt, wie eben ausgeführt, 9000, das Triacetylprodukt $C_6H_7O_5(CH_3CO)_3$ 288 zum Molekulargewicht hat, so folgt daraus, daß 31 Hexosegruppen im vorliegenden Acetylprodukt enthalten sind; denn $9000 : 288 = 31 \cdot 25$.

---

[1] Ist das Mittel aus den vier von dem Körper gemachten Chlorbestimmungen. Vergleiche Seite vorher,

$$= \frac{0 \cdot 34\% + 0 \cdot 40\% + 0 \cdot 44\% + 0 \cdot 38\%}{4} = 0 \cdot 39\%$$

In dem dem Chloracetylprodukt zu Grunde liegenden alkoholartigen Körper sind also 31 $C_6H_{12}O_6$ unter Austritt von $30\,H_2O$ zusammengetreten. Er hat also die Formel

$$31\,(C_6H_{12}O_6)-30\,H_2O = C_{186}H_{312}O_{156}.$$

Ein solcher Körper enthält $(3\times 31+2) = 95\,(OH)$, also kann man seine Formel auch $C_{186}H_{217}O_{61}(OH)_{95}$ schreiben.

Wird 1 (OH) durch Cl, die übrigen 94 durch $(O.OC.CH_3)$ ersetzt, so erhält man

$$C_{186}H_{217}O_{61}(O.OC.CH_3)_{94}Cl = C_{186}H_{217}O_{155}(CH_3CO)_{94}Cl,$$

welch letztere Formel bei der Berechnung des früher erwähnten Körpers verwendet wurde.

Die früher erwähnte Acetylbestimmung wurde ebenso wie alle folgenden nach der Methode von Wenzel ausgeführt.

Es wurde die acetylhaltige Substanz mit Natriummethylat 1:10 verseift, der Methylalkohol abdestilliert, dann die zur Bindung des Natriums nötige Menge verdünnter $H_2SO_4$ und unmittelbar nach erfolgter Auflösung des Rückstandes verdünnte $NaH_2PO_4$-Lösung zugesetzt und dann im Vakuum abdestilliert. In der Vorlage befand sich $^n/_{10}$ $H_2SO_4$ unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indikator. Beim Erwärmen sintert das Chloracetylprodukt bei 170° mit beginnender Bräunung, welche zwischen 240 und 250° auffallend stärker wird; bei 270° tritt Zersetzung unter Gasbildung ein. Das Chloracetylprodukt gab, mit Jodlösung befeuchtet, keine Jodreaktion.

Nun wurden Proben des Chloracetylproduktes verseift.

Zu 2 *g* Substanz, welche in Alkohol suspendiert waren, wurde etwas mehr als die berechnete Menge 2-normal alkoholischer Kalilauge unter Kühlung hinzugefügt und die Emulsion über Nacht stehen gelassen. Dann wurde nach Zusatz von etwas Alkohol abfiltriert, die Substanz in ungefähr 20 $cm^3$ Wasser gelöst und durch Eingießen in starken Alkohol wieder ausgefällt. Die so erhaltene Substanz reduzierte Fehling'sche Lösung merklich und gab, mit $^n/_{100}$ Jodlösung versetzt, eine violette Färbung, welche von der reinen Blaufärbung, die Stärke mit verdünnter Jodlösung gibt, merklich verschieden

war. Diese beiden Versuche wurden ausgeführt unter Vergleich mit solchen, welche mit löslicher Stärke angestellt wurden, die aus wässeriger Kalilauge mit Alkohol umgefällt war.

Ein weiterer Versuch, bei dem zirka 1 *g* Substanz in derselben Weise unter Vermeidung eines Überschusses an Alkali durch nur halbstündiges Stehen unter Eiskühlung verseift wurde, lieferte dasselbe Resultat. Ferner wurde eine Probe der Substanz, welche durch einige Stunden im Vakuumtrockenschrank getrocknet worden war,[1] nach der Angabe verseift, die Pregl für sein Triacetylprodukt angegeben hat.[2]

Die mit Alkohol befeuchtete Substanz wurde mit einem kleinen Überschuß von zirka einfach normaler wässeriger Kalilauge unter Umschütteln auf dem Wasserbade stehen gelassen, wobei Lösung eintrat. Dann wurde mit Essigsäure schwach angesäuert und noch heiß in Alkohol einfiltriert, wodurch das Verseifungsprodukt gefällt wurde. Auch dieser Versuch lieferte das gleiche Resultat wie die beiden vorigen.

Es war also die untersuchte Substanz nicht rein, sondern ein Gemenge eines Chloracetylproduktes der löslichen Stärke und der durch Hydrolyse entstandenen Abbauprodukte, wie sich aus der unreinen Jodreaktion und der Reduktion von Fehling'scher Lösung ergibt.

Um letztere zu entfernen, wurden 20 *g* des Chloracetylproduktes in 300 $cm^3$ Benzol gelöst und mit 100 $cm^3$ Ligroin gefällt, wodurch ein Teil der gelösten Substanz sich ausschied. Wie zu erwarten, war in der so ausgefallenen schwerer löslichen Substanzmenge der Anteil an Stärkeprodukten vergrößert, denn nach der Verseifung war die Reduktionswirkung auf Fehling'sche Lösung anscheinend geringer geworden, während die Färbung mit Jod noch die gleiche geblieben war. Das Filtrat dieser Fraktion hingegen enthielt eine Substanz (zirka 2 *g*), welche, mit überschüssigem Ligroin ausgefällt und dann verseift, Fehling'sche Lösung reduzierte ohne mit J eine Färbung zu

1 Dieses Trocknen erwies sich als nötig, um das als Fällungsmittel verwendete Ligroin, welches der Substanz hartnäckig anhaftete, zu entfernen und so die vollständige Benetzung mit der wässerigen Kalilauge zu ermöglichen.

2 Monatshefte für Chemie (1901), p. 1054.

geben. Der oben erwähnte Niederschlag wurde behufs weiterer Reinigung zweimal aus benzolischer Lösung mit wenig Ligroin teilweise ausgefällt, wobei die Verseifungsprodukte mit J immer reinere Blaufärbung und anscheinend immer geringere Reduktion von Fehling'scher Lösung ergaben. In dem Filtrat der zweiten Fraktionierung fand sich ein Körper, welcher, mit überschüssigem Ligroin gefällt und dann verseift, mit Jod eine weinrote Färbung gab. Gewicht zirka $^1/_2$ *g*. Da die zum zweiten Male mit Ligroin zuerst ausgefallene Substanzmenge verseift mit Jod noch einen Stich ins Violette und eine eben merkliche Reduktion von Fehling'scher Lösung gab, so wurde sie in einer größeren Menge (400 $cm^3$) Benzols gelöst und durch Zusatz von zirka 100 $cm^3$ absoluten Äthers ein Teil davon ausgefällt. Das Filtrat davon läßt mit überschüssigem Ligroin einen Körper fallen, der verseift mit Jod eine violettrote Färbung gibt. Da der mit absolutem Äther gefällte Körper beim Erwärmen mit wässeriger Kalilauge sich braun färbte, ohne sich zu lösen, also anscheinend nicht verseift wurde, wurde er wieder in Benzol gelöst (minimale Menge) und von dieser Lösung ergaben mit Ligroin gefällte Proben nach der Verseifung keine Reduktion von Fehling'scher Lösung (innerhalb einer halben Stunde auf dem Wasserbad erwärmt) und mit Jod eine reine Blaufärbung. Gleichzeitig wurden die betreffenden Versuche mit löslicher Stärke — welche aus wässeriger KOH mit Alkohol umgefällt war — ausgeführt. Das in Benzol gelöste Chloracetylprodukt wurde nun durch Eingießen in überschüssigen absoluten Äther ausgefällt. Gewicht zirka 3 *g*.

Das Chloracetylprodukt selbst gibt, mit Jodlösung befeuchtet, keine Jodreaktion.

Beim Erwärmen sintert es bei 170° mit beginnender Bräunung, welche zwischen 240 bis 250° stärker wird, bei 270° tritt Zersetzung unter Gasbildung ein.

2·1338 *g* (getrocknet) 0·0237 *g* AgCl, entsprechend 0·268 % Cl.

Aus diesem Chlorgehalt wurden die im allgemeinen Teil angeführten Folgerungen über die Molekulargröße der Stärke abgeleitet.

Zum Trocknen dieses und aller folgenden, zu quantitativen Bestimmungen verwendeten Substanzen wurde ebenfalls die von Pregl angegebene Vakuumtrockenvorrichtung verwendet, nur wurde ein Ende des im Trockenkasten befindlichen Glasrohres mittels eines durchbohrten Kautschukstopfens mit dem Ansatzstück eines Absaugkolbens verbunden, der vier Finger hoch mit konzentrierter $H_2SO_4$ gefüllt war, in welche, durch den Hals des Kolbens luftdicht eingesetzt, eine Kapillare eintauchte. Beim Evakuieren wird durch diese Kapillare ein Luftstrom hineingesaugt und durchstreicht, infolge des Durchperlens durch die konzentrierte Schwefelsäure getrocknet, das Rohr, in welchem sich die Substanz befindet. Dadurch, daß beständig mit einer Bunsen'schen Pumpe gesaugt wurde, konnte ein ebenso gutes Vakuum erzielt werden, als wenn kein Luftstrom den Apparat passierte. Auf diese Weise konnte das Trocknen um $^1/_3$ bis $^1/_2$ der früher notwendigen Zeit abgekürzt werden.

Eine Lösung dieser Substanz in wasserfreiem Essigäther von der Konzentration $C = 2 \cdot 714$ lenkte die Ebene des polarisierten Lichtes im Mittel um $\alpha = 4 \cdot 590$ ab, woraus $[\alpha]_D = 169°$.

Das spezifische Gewicht einer Lösung von der Konzentration $C = 2 \cdot 714$ beträgt bei 15° 0·9189 *g*.

Das Chloracetylprodukt vom Chlorgehalt 0·34 bis 0·40% ist, wie wir gesehen haben, ein Gemenge eines Chloracetylproduktes der Stärke und ihrer Abbauprodukte. Da an ihm der Ersatz des Chlors durch Acetyl ausgeführt wurde, so entstand, wie wir im folgenden sehen werden, durch diesen Ersatz ein Gemenge von Acetylprodukten der löslichen Stärke und ihrer Abbauprodukte, welch letztere ihrer Darstellung nach in Eisessig leichter löslich zu sein scheinen.

## Ersatz des Chlors durch Acetyl.

### I. Versuch.

20 *g* des vakuumtrockenen Chloracetylproduktes wurden in 80 $cm^3$ Eisessig gelöst und etwas mehr als die berechnete

Menge Silberacetat in feingepulvertem Zustande zugefügt. Dieses Gemisch wurde so lange am Wasserbade erwärmt, bis in einer abfiltrierten Probe kein Chlor mehr nachzuweisen war. Dann wurde nach Zusatz von weiteren 20 *cm*³ Eisessig und mehrmaligem Filtrieren behufs Trennung vom entstandenen AgCl und überschüssigem Silberacetat zur Ausfällung von in Lösung gegangenen Teilen letzteren Stoffes $H_2S$ eingeleitet, wobei sich die Lösung durch das entstandene Schwefelsilber bräunte.

Die Entfernung dieses letzteren Stoffes von der Flüssigkeit bot große Schwierigkeiten. Sie wurden überwunden durch längeres Erwärmen der Lösung am Wasserbade, unter Zusatz des halben Volumens Benzol und längeres Absetzenlassen des Schwefelsilbers, welches sich hierauf klar abfiltrieren ließ. Dann wurde durch Eingießen in überschüssiges Ligroin die ganze Substanzmenge ausgefällt. Sie wurde hierauf in Benzol gelöst und durch sukzessiven Zusatz von Ligroin in drei Fraktionen ausgefällt.

Zuerst fiel aus die Anfangsfraktion Acetat I (3 *g*),
dann die Mittelfraktion Acetat II (7 *g*)
und mit überschüssigem Petroläther die Endfraktion Acetat III (2 *g*).

**Acetat I (Anfangsfraktion).**

0·1864 *g* getrockneter Substanz gaben 0·3423 *g* $CO_2$, 0·0920 *g* $H_2O$ und 0·0011 *g* Asche (Ag).

In 100 Teilen auf aschefreie Substanz:

| | Gefunden | Berechnet für $C_6H_7O_5(OCCH_3)_3$ |
|---|---|---|
| C ............ | 50·33 | 49·94 |
| H ............ | 5·67 | 5·60 |

Beim Erwärmen sintert es bei 165°, wird dann allmählich durchsichtiger, bei 235° bemerkt man eine Gasbildung, bei 255° trat zuerst Bräunung und dann lebhafte Zersetzung unter Aufschäumen ein. Pregl fand, daß sich sein Triacetylprodukt

der löslichen Stärke nach vorhergehendem Sintern bei 260° bräunte und bei noch höherer Temperatur zersetzte.

Das optische Drehungsvermögen wurde an einer durch Lösen in wasserfreiem Essigäther und Ausfällen mit überschüssigem Ligroin gereinigten Substanzmenge bestimmt. Eine Lösung derselben in wasserfreiem Essigäther von der Konzentration $C = 4\cdot1992$ lenkte in 100 *mm* langer Schicht die Ebene des polarisierten Lichtes 18 Stunden nach der Auflösung im Mittel um $\alpha = 6\cdot58°$ ab, nach weiteren 6 Stunden war $\alpha = 6\cdot88°$ und blieb dann konstant, woraus $[\alpha]_D = 163$.

Das spezifische Gewicht einer Lösung von der Konzentration $C = 4\cdot1992$ beträgt bei 15° $d = 0\cdot9227$.

Pregl fand für sein oben erwähntes Triacetylprodukt $[\alpha]_D = 163\cdot6$. Es scheint also mit dem von mir erhaltenen identisch zu sein. Ein weiterer Beweis dafür wurde durch die Verseifung desselben erbracht. Eine Probe (0·5 *g*) des Acetates wurde mit absolutem Alkohol, welcher zur Entfernung von Aldehyd von KOH gekocht worden war, befeuchtet und unter Eiskühlung ein kleiner Überschuß einer mit ebensolchem Alkohol hergestellten doppeltnormalen KOH (welche Menge 0·31 KOH enthielt) zutropfen gelassen, bis sich nach längerem Schütteln eine Probe dieser Substanz in Wasser klar löste; dann wurde das in Alkohol suspendierte Verseifungsprodukt abfiltriert, in 5 $cm^3$ Wasser gelöst, mit verdünnter Essigsäure schwach angesäuert und durch Eingießen in absoluten Alkohol gefällt. Das Produkt gab dann in wässeriger Lösung mit Jod eine reine Blaufärbung, während das Acetat selbst, mit Jodlösung befeuchtet, keine Farbenreaktion gab. Das Verseifungsprodukt reduziert nicht Fehling'sche Lösung nach halbstündigem Stehen auf dem Wasserbade.

Das verseifte Acetat I ist also als das Triacetylprodukt der löslichen Stärke zu betrachten. Es wurde, wie sich aus seiner Darstellung ergibt, aus dem Gemenge der Acetylprodukte der Stärke und ihrer Abbauprodukte als in Benzol am schwersten löslich, durch Zusatz von Ligroin zuerst abgeschieden. Wegen Substanzmangel konnte mit diesem Körper keine Acetylbestimmung gemacht werden, wohl aber mit einem

ähnlichen Körper, dessen Darstellung weiter unten (Versuch II) beschrieben wird.

### Acetat III (Endfraktion).

**0·1833 *g* getrockneter Substanz ergaben 0·3376 *g* $CO_2$, 0·0934 *g* $H_2O$ und 0·001 *g* Asche (Ag).**

In 100 Teilen auf aschefreie Substanz:

| | Gefunden | Berechnet für $C_6H_7O_5(CH_3CO)_3$ |
|---|---|---|
| C ............ | 50·23 | 49·94 |
| H ............ | 5·68 | 5·64 |

Es gab also bei der Verbrennung dieselben Zahlen wie Acetat I. Es konnte wegen Substanzmangels nicht weiter untersucht werden.

### Acetat II (Mittelfraktion).

Von dieser Substanz wurde keine Elementaranalyse gemacht, da Acetat I und Acetat III, welche die Anfangs- und Endfraktion dieses Gemenges vorstellen, übereinstimmende Zahlen ergaben.

Eine Lösung der, wie bei Acetat I beschrieben, gereinigten Substânz in wasserfreiem Essigäther von der Konzentration $C = 3·7368$ lenkte nach 24 Stunden die Ebene des polarisierten Lichtes um $\alpha = 6·52°$ ab, woraus $[\alpha]_D = 151°$.

Das spezifische Gewicht dieser Lösung war $d = 0·922$.

Aus dem um $(163°—151°) = 12°$ kleineren $[\alpha]_D$ folgt, daß dieser Körper mit Acetat I nicht identisch ist.

Dieses Acetat wurde in Benzol gelöst und durch Ausfällen mit Ligroin zwei Fraktionen hergestellt. Die leichter lösliche Fraktion ergab nach der Verseifung mit Jod eine violette und nicht die mit reiner Stärke entstehende indigoblaue Färbung. Es enthält also Acetat II auch die Acetylderivate der Abbauprodukte der Stärke.

Beim Erwärmen sinterte es bei 160°, bräunte sich bei 255° und zersetzte sich unter Aufschäumen bei 266°.

## II. Versuch.

40 *g* vakuumtrockenen Chloracetylproduktes wurden mit Silberacetat in der schon beschriebenen Weise umgesetzt und dann weiter gereinigt. Die Abscheidung des kolloidal ausgefällten Schwefelsilbers gelang beim Filtrieren durch einen mit Asbest gefüllten Goochtiegel.

Dann wurden durch sukzessiven Zusatz von Ligroin zu der klaren Flüssigkeit zwei Fraktionen des Acetates ausgefällt.

Zuerst fiel aus Acetat $I_2$ (16 *g*) Anfangsfraktion, dann Acetat $II_2$ (zirka 17 *g*) Endfraktion. Außerdem ergab das klare Filtrat beim Abdestillieren im Vakuum 0·3 *g* Acetat $III_2$.

### Acetat $I_2$ (Anfangsfraktion).

0·1770 *g* getrockneter Substanz ergaben 0·3251 *g* $CO_2$ und 0·0950 *g* $H_2O$.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_6H_7O_5(C_2H_3O)_3$ |
|---|---|---|
| C | 50·08 | 49·94 |
| H | 6·00 | 5·60 |

0·2597 *g* getrockneter Substanz erforderten 27·17 $cm^3$ $n/_{10}$ KOH, entsprechend 45·1% Acetyl.
Theoretisch für $C_6H_7O_5(C_2H_3O)_3 = 44·9\%$ Acetyl.

Eine Lösung dieser Substanz in wasserfreiem Essigäther von der Konzentration $C = 5·5760$ lenkte in 100 *mm* dicker Schicht die Ebene des polarisierten Lichtes im Mittel um $\alpha = 9·28°$ ab, woraus $[\alpha]_D = 166°$.

Das spezifische Gewicht einer Lösung von der Konzentration $C = 5·5760$ ist bei 15° $d = 0·9273$. Der hier erhaltene Wert von $[\alpha]_D$ ist nur um 3° größer als der bei Acetat I erhaltene.

Es scheinen daher beide der Hauptmenge nach gleich zu sein.

Beim Erwärmen zersetzt es sich nach vorherigem Sintern bei zirka 165° und Bräunen bei 235°, bei 265° unter Gasbildung, verhält sich also ähnlich wie Acetat I. Das Acetat selbst gibt, mit Jodlösung befeuchtet, keine Jodreaktion.

### Verseifung des Acetates $I_2$.

13·17 g (entsprechend 12·6 *g* getrockneter Substanz) wurden mit absolutem aldehydfreien Alkohol befeuchtet und unter Eiskühlung mit der berechneten Menge doppeltnormaler Kalilauge (8·2 *g* KOH enthaltend), welche mit absolutem aldehydfreien Alkohol dargestellt worden war, durch 5 Stunden unter öfterem Umschütteln stehen gelassen, dann wurde mit etwas Alkohol abfiltriert, die Substanz in 140 $cm^3$ warmen Wassers gelöst und nach dem Neutralisieren mit verdünnter Essigsäure mit Alkohol ausgefällt (zirka 7 *g*).

0·1806 *g* getrockneter[1] Substanz ergaben 0·2861 *g* $CO_2$, 0·1603 *g* $H_2O$ und 0·0038 *g* Asche ($K_2CO_3$), aus dem $KC_2H_3O_2$ herstammend.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_6H_{10}O_5$ |
|---|---|---|
| C | 44·27 | 44·42 |
| H | 6·66 | 6·22 |

Bei der Reinigung solcher mit Kaliumacetat verunreinigten Verseifungsprodukte läßt sich auch beim mehrmaligen Umfällen mit Wasser und Alkohol kein nennenswerter Erfolg erzielen.

Eine wässerige Lösung der Substanz von der Konzentration $C = 3·6727$ lenkte in 100 *mm* dicker Schicht die Ebene des polarisierten Lichtes um 7·06° ab, daraus $[\alpha]_D = 193°$. Nach Pregl ist für lösliche Stärke $[\alpha]_D = 191·27$.

Das spezifische Gewicht einer Lösung von der Konzentration $C = 3·6727$ ist bei 15° $d = 1·0149$.

[1] Beim Trocknen dieses Verseifungsproduktes wurde im Thermostaten bis 105° erwärmt.

Die Substanz gibt in wässeriger Lösung mit Jod eine reine Blaufärbung, und zwar wurde beobachtet, daß sie bei sukzessivem Zufügen einer $^n/_{100}$ Jodlösung schon in der geringsten Intensität rein blau ist und bei weiterem Zusatz von Jodlösung, ohne ihren Farbenton zu ändern, an Intensität zunimmt.

In konzentrierter wässeriger Lösung reduziert die Substanz nach halbstündigem Stehen am Wasserbade eben merklich Fehling'sche Lösung. Gleichzeitig wurde ein ebensolcher Kontrollversuch mit löslicher Stärke gemacht, wobei keine Reduktion eingetreten ist.

Es sind also im Acetate $I_2$ im Gegensatze zu Acetat I, Spuren von Abbauprodukten der Stärke als Acetylderivate enthalten.

In der in Benzol schwerer löslichen Fraktion Acetat $II_2$ sind sie in größerer Menge enthalten, denn es ergab, ebenso verseift, mit Jod eine violette Färbung und reduzierte Fehling-sche Lösung stärker. Das, wie sich aus der Darstellung ergibt, in Ligroin lösliche Acetat $III_2$ enthält noch niedrigere Abbauprodukte, denn nach der Verseifung reduziert es Fehling'sche Lösung, ohne mit Jod eine Farbenreaktion zu geben.

## Glykogen

von E. v. Knaffl.

Versuche, das Molekulargewicht des Glykogens zu bestimmen, wurden von Sabannejeff[1] auf dem Wege der kryoskopischen Methode gemacht. Er fand $M = 1545$ und 1625, woraus er das Molekulargewicht für $(C_6H_{10}O_5)_{10}$ mit 1620 berechnete. In allerjüngster Zeit wurden von Gatin-Gruzewska[2] äußerst sorgfältige kryoskopische Bestimmungen des Molekulargewichtes des Glykogens ausgeführt. Aus ihren Untersuchungen geht hervor, daß die Bestimmungen Sabannejeff's wertlos sind. Als Grenzwert für das Molekulargewicht des Glykogens halten sie 140.000 für nicht unwahrscheinlich.

[1] Sabannejeff, Chem. Zentralblatt 91, p. 10.

[2] Gatin-Gruzewska, Pflüger's Archiv, Bd. 105, p. 282.

Dieses findet durch vorliegende Arbeit eine Bestätigung.

Wie eingangs erwähnt, wurde das Glykogen ähnlich wie die Stärke der Chloracetilierung unterzogen. Aus dem Reaktionsprodukte wurde der in Benzol schwerst lösliche Anteil isoliert. Trotz der gründlichsten Reinigungsversuche gelang es nicht, daraus einen chlorfreien Körper zu isolieren; auch blieb der Chlorgehalt trotz wiederholter Fraktionierungen konstant, weswegen angenommen werden muß, daß die Substanz einheitlich ist und Chlor chemisch gebunden enthält. Die Chlorbestimmung gab einen Gehalt von 0·15%, die Acetylbestimmung Werte für $C_6H_7O_5(C_2H_3O)_3$, also für ein Triacetat. Bei der Annahme, daß nur ein Atom Chlor eingetreten ist, läßt sich das Molekulargewicht bei einem Chlorgehalt von 0·15% auf 23.630 für das Chloracetylprodukt berechnen.

Bei Anwendung der ebullioskopischen Methode ergab sich eine Siedepunktserhöhung von nur einigen Tausendstelgraden, aus welcher sich ein Molekulargewicht von zirka 25.000 im Durchschnitt berechnen ließe. Daraus ergäbe sich eine Übereinstimmung der genannten, nach beiden Methoden erhaltenen Molekulargewichte und somit der Schluß, daß nur ein Atom Chlor in das Molekül eingetreten sei. Wenn man jedoch in Betracht zieht, daß die unvermeidlichen, wenn auch noch so geringen Verunreinigungen der zu bestimmenden Substanz mit Körpern von kleinerem Molekulargewicht schon eine Erhöhung von einigen Tausendstelgraden hervorrufen können und somit bei der Berechnung zu niedrige Werte ergeben würden, so kann man den auf ebullioskopischem Wege ermittelten Molekulargrößen von Körpern mit hohem Molekulargewicht nur insofern Bedeutung beimessen, als man — die Anwendbarkeit der Methode für vorliegenden Fall vorausgesetzt — daraus mit einiger Sicherheit den Schluß ziehen kann, daß die mit dieser Methode ermittelten Zahlen einen Mindestwert ausdrücken.

Aus dem Chloracetylprodukt wurde ein chlorfreies Acetat dargestellt. Als Verseifungsprodukt desselben wurde Glykogen jedoch nicht zurückerhalten, sondern ein Körper, der nach seinen Eigenschaften als ein Dextrin, das dem Glykogen sehr nahe steht, bezeichnet werden muß. Es stimmt mit seinen

Eigenschaften mit keinem der in Beilstein's Handbuch angeführten Dextrine überein, obwohl, wie die Löslichkeitsbestimmungen ergaben, das vorliegende Dextrin sicher rein und einheitlich ist. Es muß daher als ein neues, noch nicht bekanntes Dextrin bezeichnet werden. Es unterscheidet sich dadurch vom Glykogen, daß es sich in Wasser ohne Opaleszenz löst und Fehling'sche Lösung in äußerst geringem Grade reduziert. Mit Jod gibt es eine Färbung, die der des Glykogens äußerst ähnlich ist und sich von ihr nur dadurch unterscheidet, daß sie um eine Nuance lichter ist und einen Stich ins Gelbliche hat. Auch ist die Löslichkeit in 50prozentigem Alkohol ungefähr 40mal größer als die des Glykogens. In seiner elementaren Zusammensetzung entspricht es der Formel $C_6H_{10}O_5$. Das optische Drehungsvermögen ist dem des Glykogens nahezu gleich. Während das des Glykogens $[\alpha]_D = 196 \cdot 63°$ beträgt, beträgt das des vorliegenden Dextrins $[\alpha]_D = 192 \cdot 1$. Mit Phenylhydrazin reagiert es nicht.

Bei der Annahme, daß das Molekulargewicht des Acetates 23.630 beträgt, ergibt sich für das Verseifungsprodukt das Molekulargewicht von 16.350 oder, da $C_6H_{10}O_5 = 162$ ist, die Formel $(C_6H_{10}O_5)_{100}$. Nach dem früher Bemerkten erscheint es jedoch wahrscheinlich, daß die wirkliche Größe ein Vielfaches davon ist. Da dieses Dextrin ein hydrolytisches Spaltungsprodukt des Glykogens ist, muß das Molekulargewicht des letzteren noch größer sein.

## Darstellung des Glykogens.

Das zu der Arbeit verwendete Glykogen wurde aus Pferdeleber nach der von Brücke angegebenen Methode gewonnen. Es wurde die Leber eines 4 bis 5 Tage reichlich mit Hafer und Heu gefütterten Pferdes sofort nach dem Tode in kleine Stücke zerteilt und 10 Minuten in siedendem destillierten Wasser (20 *l*) gekocht. Die Leberstücke wurden hierauf rasch in einer Wurstpresse zu Brei verkleinert, der in dem Wasser, dem jetzt 200 *g* KOH zugefügt waren, bis zur vollständigen Lösung der Lebersubstanz weiter gekocht wurde. Die abgekühlte Lösung, die 15 *l* betrug, wurde durch abwechselnden Zusatz von Quecksilberjodidjodkalium und Salzsäure vom

Eiweiß befreit. Aus der filtrierten Flüssigkeit wurde das Glykogen durch Zusatz des doppelten Volumens 96prozentigen Alkohols ausgefällt, absitzen gelassen, dekantiert, wiederholt mit starkem Alkohol übergossen, auf ein Filter abgesaugt und schließlich mit absolutem Alkohol und Äther nachgewaschen.

Obwohl der Stickstoffnachweis mit Na bei dem so dargestellten Glykogen negativ ausfiel, wurde es noch zweimal aus Wasser mit Alkohol umgefällt. Die Menge des so gereinigten Glykogens (vakuumtrocken) betrug aus einer 4 bis 5 *kg* schweren Leber gegen 400 *g*.

### Eigenschaften.

Das so gewonnene Glykogen stellt ein feines, weißes, amorphes, geruchloses und geschmackloses Pulver dar, das sich leicht in Wasser mit weißer Opaleszenz löst. Es ist absolut unlöslich in Äther. Die wässerige Lösung färbt sich mit Jodjodkaliumlösung braunrot, beim Erhitzen verschwindet die Farbe und kehrt beim Erkalten zurück. Das Glykogen löst Kupferoxydhydrat in alkalischer Lösung, ohne dasselbe zu reduzieren. Mit Benzoylchlorid und Natronlauge gibt es einen weißen Niederschlag, der in Wasser, Alkohol, Äther, Aceton, Essigäther und Benzol unlöslich ist.

### Darstellung des Chloracetylproduktes.

Zur Darstellung eines Chloracetylproduktes wurden 60 *g* vakuumtrockenen Glykogens mit 240 *g* Essigsäureanhydrid, das bei —12° mit trockenem Salzsäuregas gesättigt war, in Bombenröhren bei Zimmertemperatur durch 20 Stunden geschüttelt.

Der klare, ein wenig gelb gefärbte Inhalt der Röhren wurde im Vakuum eingedampft.

Der schwach gelb gefärbte Rückstand war chlorhaltig, in Eisessig, Essigäther und besonders leicht löslich in Aceton, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser, Alkohol und Ligroin.

Um festzustellen, ob die Substanz einheitlich sei oder nicht, wurde sie in 900 *g* Benzol gelöst und einer fraktionierten

Fällung unterzogen. Zu diesem Zwecke wurden zu der Lösung 300 *g* Ligroin zugesetzt und vom Niederschlage dekantiert, die dekantierte Lösung abermals mit 300 *g* Ligroin versetzt und vom abgesetzten Niederschlage dekantiert. Auf diese Art wurden vier Fraktionen dargestellt. Aus der im Vakuum eingeengten Mutterlauge wurde durch Zusatz von Ligroin alles noch Gelöste ausgefällt und so eine fünfte Fraktion erhalten. Fraktion I betrug 39 *g*, Fraktion II 30 *g*, Fraktion III 14 *g*, Fraktion IV 6 *g*, Fraktion V 8 *g*.

Sämtliche Fraktionen waren chlorhaltig, und zwar stieg der Chlorgehalt mit der Löslichkeit. Die Erreichung der Gewichtskonstanz stieß insofern auf Schwierigkeiten, als im Vakuum über Schwefelsäure sogar nach mehreren Tagen dieselbe nicht vollständig erreicht werden konnte. Es gelang dies jedoch nach 10 bis 12 Stunden, wenn man die Substanz bei einer Temperatur von 80 bis 90° in einem konstanten, durch Schwefelsäure geleiteten Luftstrom von 15 bis 20 *mm* Quecksilberdruck in einem hiezu zusammengestellten Apparate trocknete.

Die Chlorbestimmungen wurden so ausgeführt, daß eine gewogene gewichtskonstante Menge mit einer stark salpetersauren Silbernitratlösung am Dampfbad erwärmt und das abgeschiedene Chlorsilber im Goochtiegel gewogen wurde.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Fraktion | I | hatte | einen | Chlorgehalt | von | 0·87%. |
| » | II | » | » | » | » | 1·14%. |
| » | III | » | » | » | » | 1·66%. |
| » | IV | » | » | » | » | 2·06%. |
| » | V | » | » | » | » | 3·41%. |

Die Fraktion I wurde behufs Feststellung ihrer Einheitlichkeit in 100 *g* Benzol gelöst und dadurch in zwei annähernd gleichgroßen Fraktionen (18 und 19 *g*) ausgefällt, daß zuerst 60, dann 100 *g* Ligroin zugefügt wurden. Der Cl-Gehalt war wiederum verschieden, so zwar, daß die Fraktion I *a* 0·67% Cl, Fraktion I *b* 0·92% Cl hatte.

Da es sich zeigte, daß die beiden Fraktionen aus einem ätherschwerlöslichen und ätherleichtlöslichen Anteil bestehen, wurde Fraktion I *a* in 100 *g* Benzol gelöst und mit Äther

fraktioniert gefällt dadurch, daß zuerst 80, dann 90, endlich 250 *g* Äther zugefügt wurden.

Aus der Mutterlauge konnte durch weiteren Zusatz von Äther keine Fällung mehr erhalten werden, wohl aber mit Ligroin. Gewicht und Chlorgehalt der ätherschwerlöslichen Fraktionen waren folgende:

Fraktion I *a'* ...... 6 *g* ..... 0·29% Cl,
» I *a''* ...... 3 *g* ..... 0·49% Cl,
» I *a'''* ...... 2 *g* ..... 0·52% Cl.

Aus der Benzollösung der Fraktion I *b* wurde alles Ätherunlösliche ausgefällt und behufs Reinigung zehnmal mit Äther aus Benzol umgefällt, bevor die analogen drei Ätherfraktionen dargestellt wurden. Ihr Chlorgehalt war niedriger als der der Fraktion I *a*. Er betrug für:

Fraktion I *b'* .......... 0·25% Cl,
» I *b''* .......... 0·30% Cl,
» I *b'''* ......... 0·37% Cl.

Die Elementaranalysen gaben Zahlen für ein Triacetat.

I. 0·2040 *g* der Fraktion I *a'* lieferten bei der Verbrennung 0·1007 *g* $H_2O$ und 0·3754 *g* $CO_2$.

II. 0·2329 *g* der Fraktion I *a'''* lieferten bei der Verbrennung 0·1169 *g* $H_2O$ und 0·4256 *g* $CO_2$.

In 100 Teilen:

| | Gefunden I | Gefunden II | Berechnet für $C_6H_7O_5(C_2H_3O)_3$ |
|---|---|---|---|
| C | 50·18 | 49·84 | 50·00 |
| H | 5·52 | 5·61 | 5·60 |
| Cl | 0·29 | 0·52 | — |

Nachdem die Substanzmengen für eine weitere Fraktionierung zu gering waren, wurden 150 *g* Glykogen in der früher erwähnten Art in Bombenröhren der Chloracetylierung unterworfen.

Der Inhalt der Röhren wurde im Vakuum eingedampft, in Benzol gelöst und daraus alles Ätherunlösliche ausgefällt. Die Ausbeute betrug zirka 140 *g*. Behufs Reinigung wurden diese

140 *g* aus wenig Benzol mit absolutem Äther zehnmal so umgefällt, daß das gereinigte Produkt 110 *g* betrug, das wiederum aus Benzol mit absolutem Äther in drei Fraktionen ausgefällt wurde, von denen

| | | | |
|---|---|---|---|
| die | I. | 50 *g* | betrug und einen Cl-Gehalt von 0·17%, |
| » | II. | 40 *g* | » » » » » 0·13%, |
| » | III. | 20 *g* | » » » » » 0·20% |

hatte.

6 *g* der Fraktion I ergaben nach fünfmaligem Umfällen aus Benzol mit Äther 4 *g* mit einem Chlorgehalt von 0·13% (Fraktion I*a*). 3 *g* dieser Fraktion nach dreimaligem Umfällen aus Chloroform gaben 2 *g* mit einem Chlorgehalt von 0·15% (Fraktion I*a'*). Die Mutterlaugen der Fraktion I*a* wurden im Vakuum auf ein sehr kleines Volumen eingeengt, mit Ligroin gefällt, mit Äther gewaschen und betrugen zirka 2 *g* mit einem Cl-Gehalt von 0·19%. Für sämtliche Fraktionierungen wurde mit K-Na-Legierung absolut gemachter Äther verwendet.

Da der Chlorgehalt durch diese wiederholten Umfällungen nicht beseitigt werden konnte und konstant blieb — die geringen Schwankungen sind wohl auf unvermeidliche Versuchsfehler zurückzuführen —, mußte angenommen werden, daß die Substanz einheitlich und der geringe Cl-Gehalt keine Verunreinigung ist.

Die Elementaranalysen gaben sehr gut stimmende Zahlen für ein Triacetat.

0·2077 *g* der Fraktion II lieferten bei der Verbrennung 0·1092 *g* $H_2O$ und 0·3806 *g* $CO_2$.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_6H_7O_5(C_2H_3O)_3$ |
|---|---|---|
| C .......... | 49·98 | 50·00 |
| H .......... | 5·88 | 5·60 |
| Cl.......... | 0·15 | — |

Die Substanz ist weiß, amorph, leicht löslich in Benzol, Chloroform, Eisessig, Essigäther, Aceton und unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther.

## Darstellung des chlorfreien Acetates.

Zur Darstellung des Acetates wurden 10 *g* Chloracetylprodukt in 80 *g* Eisessig gelöst und mit 0·1 *g* Silberacetat unter öfterem Umschütteln einen Tag lang stehen gelassen. Die mit Benzol verdünnte Lösung wurde mit Tierkohle gekocht und wiederholt filtriert, ohne daß es dadurch gelang, das kolloidale Chlorsilber ganz zu entfernen.

Um dies zu erreichen, wurde mit Ligroin vollständig ausgefällt und der Niederschlag in wenig heißem Benzol gelöst. Nach dem Erkalten und nach mehrstündigem Stehen hatte sich ein deutlicher Niederschlag gebildet, von dem die darüber befindliche Lösung dekantiert wurde. Erst nach mehrmaliger Wiederholung dieses Verfahrens gelang es, eine chlorsilberfreie Lösung zu erhalten. Das ausgefällte Produkt gab eine negative Beilstein'sche Chlorprobe.

Die physikalischen Eigenschaften des Acetates stimmten mit denen des Chloracetates überein.

Die Elementaranalyse gab folgende Werte:

I. 0·1207 *g* Acetat lieferten bei der Verbrennung 0·0548 *g* $H_2O$ und 0·2213 *g* $CO_2$.

II. 0·2141 *g* Acetat lieferten bei der Verbrennung 0·1046 *g* $H_2O$ und 0·3932 *g* $CO_2$.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_6H_7O_5(C_2H_3O)_3$ |
|---|---|---|---|
| | I | II | |
| C | 50·01 | 50·09 | 50·00 |
| H | 5·08 | 5·47 | 5·60 |

Der Nachweis, daß die Substanz ein Triacetat sei, wurde auch noch durch die Acetylbestimmung nach Wenzel mit einer kleinen Modifikation erbracht.

0·5544 *g* Substanz wurden mit 10 $cm^3$ Methylalkoholatlösung, die 10% Na enthielt, verseift. Die Essigsäure wurde durch Kochen mit 20 $cm^3$ einer Lösung, die im Liter 100 *g* Metaphosphorsäure und 450 *g* trockenes Natriumphosphat enthielt, nach Zusatz von 3 *g* Schwefelsäure frei gemacht und in 100 $cm^3$ $^1/_{10}$ normaler Natronlauge aufgefangen, wovon 60·40 $cm^3$

neutralisiert wurden, was einem Acetylgehalt von 46·80% entspricht.

Auf analoge Weise wurden 0·3755 *g* Substanz behandelt, dessen Essigsäure 35·95 $cm^3$ $^1/_{10}$ normaler Natronlauge neutralisierte, was einem Acetylgehalt von 43·81% entspricht. Der berechnete Acetylgehalt des Triacetats beträgt 44·80.

Das optische Drehungsvermögen wurde an einem Lippichschen Polarisationsapparat mit Natriumlicht bestimmt. Das Acetat war in Benzol gelöst; α gibt das Mittel von zehn gut übereinstimmenden Ablesungen an.

$$C = 6\cdot3824,\ l = 100\,mm,\ \alpha = 8\cdot446°,\ t = 20°,$$
$$[\alpha]_D = +132\cdot34°.$$

Das Acetat sintert bei 165°, wird bei 180° durchsichtig und fließt bei 240° als zähflüssiger Tropfen zusammen.

## Molekulargewichtsbestimmungen.

Wenn man annimmt, daß in das Kohlehydrat nur ein Atom Cl eingetreten sei, so ergibt sich daraus durch Rechnung bei einem Chlorgehalt von 0·15% ein Molekulargewicht von 23.630.

Die auf physikalischem Wege ermittelte Molekulargröße lieferte insofern eine Bestätigung, als in einem Falle keine Siedepunktserhöhung, in anderen Fällen nur eine Erhöhung von einigen Tausendstelgraden konstatiert werden konnte. Die Bestimmungen wurden ebullioskopisch mit einem Beckmannschen Apparate ausgeführt. Als Lösungsmittel wurde reinstes Chloroform (dargestellt aus Salicylidchloroform) benützt.

14·99 *g* Chloroform (Konstante = 35·9).

| Substanzmenge | Siedepunkts-erhöhung | Molekulargewicht |
|---|---|---|
| 0·1812 *g* | keine | — |
| 0·4250 *g* | 0·004 | 25940 |
| 0·6386 *g* | 0·007 | 22280 |

14·12 *g* Chloroform (Konstante = 35·9).

| Substanzmenge | Siedepunkts-erhöhung | Molekulargewicht |
|---|---|---|
| 0·1968 *g* | 0·003 | 17045 |
| 0·7173 *g* | 0·006 | 26600 |

## Verseifungsprodukt.

Um zu entscheiden, ob die oben beschriebene Substanz das Triacetat des Glykogens oder das eines hydrolytischen Spaltungsproduktes desselben sei, wurde es verseift.

Zu diesem Zwecke wurden 13 *g* chlorfreies Acetat mit 130 $cm^3$ alkoholischer Kalilauge (7 %) in der Kälte unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Nach 24 Stunden wurde abgesaugt und mit Alkohol gewaschen, in Wasser gelöst, mit Essigsäure neutralisiert, mit Tierkohle gekocht und schließlich in absoluten Alkohol hineinfiltriert. Der Niederschlag wurde noch fünfmal aus Wasser mit Alkohol umgefällt (5 *g*).

Dieses so gewonnene Verseifungsprodukt ist ein feines, weißes, amorphes Pulver, das sich sehr leicht in Wasser mit einer kaum merklichen Trübung löst. Die wässerige Lösung färbt sich mit Jodjodkaliumlösung braunrot, doch unterscheidet sich die Färbung von der des Glykogens dadurch, daß sie etwas mehr ins Gelbe schlägt und vollständig klar ist, während die des Glykogens opalesziert. Mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung reagiert es nicht. In alkalischer Lösung löst es Kupferoxydhydrat und reduziert dasselbe in sehr geringem Grade.

Zur Reduktionsbestimmung wurden 10 $cm^3$ einer Lösung, die 0·4756 *g* vakuumtrockener Substanz enthielt, mit 100 $cm^3$ Fehling'scher Lösung am Wasserbad erwärmt und das abgeschiedene Kupferoxydul als Kupferoxyd bestimmt. CuO wog 0·0424 *g*. Bei einer zweiten Bestimmung wurden auf die gleiche Menge Substanz (0·4765 *g*) nur 10 $cm^3$ Fehling'scher Lösung verwendet. Die Reduktionsfähigkeit betrug in diesem Falle nur ungefähr den sechsten Teil der früheren, da nur 0·0072 *g* CuO gebildet wurden. Das Filtrat war kupferhaltig und setzte im Laufe von 36 Stunden kein Oxydul mehr ab.

Die Elementaranalyse gab folgende Werte:

I. 0·1781 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·1049 *g* $H_2O$ und 0·2895 *g* $CO_2$.
II. 0·2164 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·1389 *g* $H_2O$ und 0·3523 *g* $CO_2$.
III. 0·2502 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·1485 *g* $H_2O$ und 0·4034 *g* $CO_2$.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | | Berechnet für $C_6H_{10}O_5$ |
|---|---|---|---|---|
| | I | II | III | |
| C | 44·33 | 44·40 | 43·98 | 44·43 |
| H | 6·59 | 6·39 | 6·64 | 6·22 |

Sämtliche Verbrennungen wurden mit dem automatischen Verbrennungsofen nach Pregl gemacht.

Das optische Drehungsvermögen des Verseifungsproduktes wurde in wässeriger Lösung an einem Lippich'schen Apparat bei Natriumlicht bestimmt. $\alpha$ gibt das Mittel von zehn gut übereinstimmenden Ablesungen an.

$$C = 4\cdot6852,\quad l = 100\,mm,\quad \alpha = 9°,\quad t = 20°,\quad [\alpha]_D = 192\cdot1°$$

## Löslichkeitsbestimmungen.

Schließlich wurden noch Löslichkeitsbestimmungen vom Verseifungskörper und von dem zur Chloracetylierung benützten Glykogen ausgeführt, um zu untersuchen, ob auch hierin ein Unterschied bestehe. Zu diesem Zwecke wurden je 1 *g* vom vakuumtrockenen Verseifungsprodukt und Glykogen in kleinen Fläschchen mit 10 $cm^3$ 50prozentigem Alkohol bei 16° C. im Thermostaten durch 4 Stunden geschüttelt. Die Lösungen wurden vollständig dekantiert, filtriert und aus einem Teile derselben der Trockenrückstand bestimmt. Mit dem Ungelösten wurde nach dem Trocknen die Prozedur noch dreimal wiederholt.

Verseifungsprodukt:

I. Es gaben 3·2770 *g* Lösung 0·0375 *g* Rückstand.

Glykogen:

I. Es gaben 2·7665 *g* Lösung 0·0028 *g* Rückstand.



| Verseifungsprodukt: | Glykogen: |
|---|---|
| II. Es gaben 4·2623 *g* Lösung<br>0·0499 *g* Rückstand. | II. Es gaben 3·1629 *g* Lösung<br>0·0022 *g* Rückstand. |
| III. Es gaben 3·2495 *g* Lösung<br>0·0379 *g* Rückstand. | III. Es gaben 3·7709 *g* Lösung<br>0·0012 *g* Rückstand. |
| IV. Es gaben 5·4317 *g* Lösung<br>0·0615 *g* Rückstand. | IV. Es gaben 4·6933 *g* Lösung<br>0·0015 *g* Rückstand. |

Die in Lösung gegangene Menge gibt auf 100 Teile Lösungsmittel berechnet:

| | Verseifungsprodukt | Glykogen |
|---|---|---|
| I.......... | 1·14 | 0·10 |
| II.......... | 1·17 | 0·07 |
| III.......... | 1·17 | 0·03 |
| IV.......... | 1·15 | 0·03 |

Die Löslichkeit des Verseifungsproduktes blieb, wie aus den angeführten Zahlen ersichtlich ist, konstant und war 40mal größer als die des Glykogens. Die Abnahme der Löslichkeit des Glykogens spricht für eine geringe Verunreinigung desselben mit Dextrinen. Löslichkeitsbestimmungen des Glykogens konnte ich in der Literatur nicht finden. Pflüger erwähnt, daß Glykogen in 55prozentigem Alkohol unlöslich ist.

## Cellulose

von **E. Geinsperger.**

Die Beschreibung der bei meinen Versuchen erhaltenen Körper zerfällt mit Rücksicht auf die ungleich lange Dauer der Einwirkung in zwei Teile. Die Methode der Acetylierung war jedoch in allen Fällen die gleiche, und zwar folgende:

10 *g* gewöhnliches weißes Filtrierpapier, das sich am besten für die Acetylierung eignete, wurde mit der Schere in Streifen von zirka $^1/_2\,cm^2$ Größe geschnitten, in 80 *cm* lange, weite Glasröhren eingefüllt, dazu 80 $cm^3$ mit Salzsäure bei —15° gesättigtes Essigsäureanhydrid unter starker Kühlung gegeben und nach dem Zuschmelzen bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Bald begann sich das Papier zu lösen und nach Ablauf von 48 Stunden war in den Röhren eine braungelbe

Flüssigkeit enthalten, die sich in ihrem Aussehen nicht mehr änderte. Nachdem unter Kühlung geöffnet worden war, wurde der Inhalt in einen geräumigen Kolben gegossen, durch einen trockenen Luftstrom vom überschüssigen Salzsäuregas und durch Destillieren im Vakuum von gleichfalls unverändertem Essigsäureanhydrid befreit; schließlich blieb eine zähflüssige, braune, sirupöse Masse im Kolben zurück.

## I. Achtundvierzigstündige Einwirkung.

### Erste Darstellung.

Der auf die eingangs beschriebene Art und Weise erhaltene braune sirupöse Destillationsrückstand wurde mit der gerade nötigen Menge Eisessig vermischt, wodurch eine gleichmäßige Lösung entstand, und dann ebensoviel Äther zugegossen. Es setzte sich alsbald ein Niederschlag zu Boden, während der andere Teil in der überstehenden Flüssigkeit gelöst war. Ich saugte über Leinwand ab, was bei der Flüchtigkeit des Fällungsmittels und der Konsistenz der Flüssigkeit mit einiger Mühe verbunden war, verdünnte hierauf das Filtrat wieder mit Eisessig und fällte es durch Zusatz von überschüssigem Äther abermals aus. Das Filtrat dieser zweiten, weißlichen Fällung war bräunlich gefärbt und gab, im Vakuum verdampft, nur einen ganz geringen Rückstand. Beide durch Trennung mit Eisessig und Äther erhaltenen Fällungen waren vollständig amorph und zeigten eine deutliche Chlorreaktion.

Der durch die erste Fällung mit Äther aus der Eisessiglösung erhaltene Körper, den ich *A* nenne, wog nach dem vollständigen Trocknen über CaO im Vakuum 10 *g*, während der zweite, mit überschüssigem Äther erhaltene Teil *B* in ungefähr derselben Menge (8 *g*) vorhanden war.

### Amorpher Körper *A*.

Dieser wurde am Wasserbade mit reinem trockenen Benzol anhaltend erwärmt, erwies sich jedoch in demselben nur wenig löslich, denn nach dem Abdestillieren und Einengen des Filtrates erhielt ich mit überschüssigem Äther eine rein weiße

Fällung (I), die nach dem Absaugen und Trocknen nur 1·4 *g* wog und zwischen 150 und 160° schmolz. Die Operation mit Benzol wurde noch zweimal vorgenommen, wodurch nochmals kleine Mengen in Lösung gingen, nämlich bei der zweiten Behandlung 0·3 *g* (II) und schließlich bei der dritten nur 0·1 *g* (III), die jedoch zwischen 152 und 210°, beziehungsweise 152 und 212° schmolzen. Der in Benzol unlösliche Rückstand schmilzt nicht, sondern bräunt sich beim Erhitzen auf 220° allmählich und verkohlt bei 240° schließlich vollständig; er ist also von den anderen Substanzen zweifellos verschieden. Die Fällungen I, II und III erschienen, durch das Mikroskop betrachtet, vollständig amorph, obwohl sie makroskopisch kristallinisches Aussehen haben.

Behandlung mit Benzol.

**Analyse der Fällung I.**

0·1465 *g* Substanz gaben, bei 60° im Vakuum getrocknet, 0·2595 *g* $CO_2$ und 0·0845 *g* $H_2O$.

0·1415 *g* Substanz gaben, bei 60° im Vakuum getrocknet, 0·2505 *g* $CO_2$ und 0·0745 *g* $H_2O$.

0·4690 *g* Substanz gaben, in rauchender $HNO_3$ bei Gegenwart von festem $AgNO_3$ am Wasserbade gelöst und hierauf mit $H_2O$ verdünnt, 0·0175 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

| | | | |
|---|---|---|---|
| C .......... | 48·31 | 48·27 | — |
| H .......... | 6·41 | 5·79 | — |
| Cl .......... | — | — | 0·91 |

II und III wurden nicht analysiert, da deren Menge dafür nicht ausreichend war.

Der in Benzol vollkommen unlösliche Rückstand wurde vollständig getrocknet, hierauf mit viel Chloroform am Rückflußkühler bis zur vollständigen Lösung erwärmt. Die klare Lösung wurde bis auf eine kleine Menge eingeengt, mit überschüssigem Äther ausgefällt und nach dem Absaugen damit nachgewaschen. Der Körper wurde zuerst bei gewöhnlicher Temperatur, hierauf bei 60° im Vakuum getrocknet und analysiert.

0·1432 *g* Substanz gaben 0·2570 *g* $CO_2$ und 0·0693 *g* $H_2O$.
0·3875 *g* Substanz gaben 0·0062 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

| | |
|---|---|
| C | 48·95 |
| H | 5·38 |
| Cl | 0·39 |

Nach dem Abdunsten des Filtrates blieb ein kaum nennenswerter Rückstand.

Um festzustellen, wie weit die Esterifikation in diesem Stadium der Einwirkung bereits vorgeschritten sei, entfernte ich vorerst das Chlor aus der Substanz und verseifte das so erhaltene Acetat mit titrierter alkoholischer Kalilauge.

Die Methode, die ich bei der Entfernung des Chlors in Anwendung brachte, hatten vor mir bereits Skraup und Kremann[1] bei der Gewinnung des α-Glukoseacetates aus der Acetochlorglukose versucht. Die Substanz wurde nach dem Lösen in Eisessig mit feinst gepulvertem trockenen Silberacetat vermischt und so lange am Wasserbad erwärmt, bis eine Probe des klaren Filtrates keine Chlorreaktion mehr zeigte. Es wurde nun von dem gebildeten Chlorsilber und unveränderten Silberacetat abfiltriert und über Ätzkalk abdunsten gelassen, bis schließlich eine amorphe hellbraune Masse in der Schale zurückblieb; es war das Acetat.

### Verseifung des Acetates.

1 *g* des getrockneten und pulverisierten Körpers wurde mit 2 *g* Alkohol gut durchfeuchtet und hierauf 20 $cm^3$ alkoholischer Kalilauge vom Gehalt 0·032 *g* festen Ätzkalis in 1 $cm^3$ zufließen gelassen. Ich ließ das Gemisch 2 Tage stehen und filtrierte dann durch einen Goochtiegel, dessen Boden mit Leinwand anstatt mit Asbest bedeckt war, vom Bodensatz ab. Schließlich brachte ich auch letzteren in den Tiegel, wusch mit Alkohol gut nach und gab den Tiegel samt Inhalt in den Exsikkator zum Trocknen.

Das alkalische Filtrat titrierte ich mit halbnormaler Schwefelsäure zurück und verbrauchte davon 2·2 $cm^3$, was

[1] Monatshefte für Chemie, *22*, 378 (1901).

2 *cm*³ der zur Verseifung verwendeten 20 *cm*³ alkoholischer Kalilauge entspricht. Es waren also 18 *cm*³ zur Verseifung notwendig, die vollständig zu sein schien.

Das Verseifungsprodukt behandelte ich nach dem vollständigen Trocknen im Exsikkator am Wasserbade der Reihe nach mit Eisessig, Nitrobenzol, Benzol und Chloroform, um es auf seine Löslichkeit zu prüfen; es ging aber nur mit Eisessig eine ganz kleine Menge in Lösung, die nach dem Abdunsten des ersteren einen stärkemehlartigen Rückstand hinterließ. Die braun gefärbte Substanz, die am Filter blieb, hatte die Eigenschaften der Cellulose, wie ein Versuch mit Schweizer's Reagens zeigte. Sie löste sich in letzterem so gut wie vollständig auf und war beim Übersättigen mit Salzsäure fällbar.

Die verbrauchte Menge alkoholischer Kalilauge entspricht einer Verbindung von ungefähr der Formel $C_6H_7(C_2H_3O)_3O_5$.

## Amorpher Körper *B*.

Die dreimalige Behandlung mit Benzol wurde auch hier ausgeführt; es gingen kleinere Mengen als wie bei *A* in Lösung.

Der ungelöste Rückstand wurde nach dem nochmaligen Auflösen in Eisessig mit Äther im Überschuß ausgefällt, abgesaugt, abermals über CaO im Vakuum getrocknet und schließlich mit überschüssigem Chloroform am Wasserbad anhaltend erwärmt, bis vollständige Lösung erfolgte.

Letztere war vollkommen klar und gelblich gefärbt. Ich destillierte nun den größten Teil des Chloroforms ab, so daß der Körper eben noch gelöst blieb und fällte hierauf mit Äther in zwei ungefähr gleichen Fraktionen aus. Letztere wurden nach dem Absaugen bei 60° im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und dann der Cl-Gehalt bestimmt.

### I. Fällung (4 *g*).

0·3580 *g* Substanz gaben, mit konzentrierter Salpetersäure unter Zusatz festen pulverisierten Silbernitrates im Becherglas bis zur Lösung erwärmt und hierauf mit Wasser verdünnt, 0·0054 *g* Ag Cl.

In 100 Teilen:

Cl..........0·36.





**II. Fällung (3 *g*).**

0·5690 *g* Substanz gaben, auf gleiche Weise wie I behandelt, 0·0093 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

Cl..........0·40.

Wie ersichtlich, stimmen diese Zahlen ziemlich gut untereinander und mit dem bei *A* (in Benzol unlöslichen Rückstand) gefundenen Cl-Gehalt überein.

### Zweite Darstellung.

Nach Beendigung der Vakuumdestillation wurde die im Kolben zurückgebliebene braune sirupöse Masse mit etwas Eisessig herausgespült, sehr viel Äther zugegossen und abgesaugt. Das Filtrat hinterließ nach dem Abdestillieren des Äthers und Eindunsten des Eisessigs einen geringen braunen Rückstand, während die am Filter bleibende gelbliche Masse nun mit überschüssigem Benzol am Rückflußkühler eine halbe Stunde erwärmt wurde.

Es wurde abfiltriert, das Filtrat eingeengt und Äther im Überschuß zugefügt; es entstand jedoch nur eine Trübung, keine erhebliche Fällung und beim Absaugen blieb eine minimale Menge Substanz am Filter zurück. Der in Benzol vollkommen unlösliche Rückstand wurde jetzt mit Eisessig-Äther behandelt, wobei ein ganz geringer Teil (1·5 *g*) *A* ungelöst blieb; die größere Menge (17 *g*) *B* ging in Lösung.

### Amorpher Körper *A*.

Wurde, da in zu geringer Menge vorhanden, nicht untersucht.

### Amorpher Körper *B*.

Die bei der Trennung mit Eisessig-Äther in Lösung gebliebene Menge wurde wie bei der ersten Darstellung nach dem Absaugen mit etwas Eisessig verdünnt, mit überschüssigem Äther ausgefällt, abgesaugt, getrocknet und hierauf mit viel Chloroform erwärmt. Die Lösung wurde jedoch selbst nach mehrstündigem Kochen nicht vollständig klar, sondern war durch einen kleinen unlöslichen Rest getrübt, der in derselben

suspendiert und selbst durch wiederholtes Filtrieren nicht zu entfernen war.

Es blieb nichts anderes übrig, als durch fraktionierte Fällung die Trübung von dem in Chloroform löslichen Teile zu trennen, was schließlich folgendermaßen gelang:

Ich setzte zur Chloroformlösung, die ich nicht stark konzentrierte, vorsichtig Äther zu, bis eben ein Niederschlag sich bildete und saugte ab, wobei ich ein klares Filtrat *(a)* erhielt. Da ich annahm, daß trotz des vorsichtigen Ätherzusatzes mit der Trübung, also dem in Chloroform vollständig unlöslichen Teile, auch eine kleine Menge des in Chloroform klar löslichen Anteiles ausgefallen war, so nahm ich den gebildeten Niederschlag abermals in Chloroform auf, erwärmte durch kürzere Zeit und fällte wieder vorsichtig mit Äther.

Nach dem Absaugen erhielt ich ein ebenfalls klares Filtrat *(b)*. Als ich den Niederschlag zum dritten Male mit Chloroform erwärmte, ging fast gar nichts mehr in Lösung und das Filtrat hinterließ nach dem Abdestillieren des Chloroforms einen minimalen Rückstand.

Die beiden Filtrate *a* und *b* wurden nach dem Einengen mit überschüssigem Äther gefällt, von der Fällung abgesaugt und gleich dem in Chloroform unlöslichen Teile *(c)* in der bisher üblichen Weise getrocknet und analysiert.

Zu bemerken ist, daß sich die Substanz schwer trocknen ließ, da das Chloroform sehr fest daran zu haften schien. Im trockenen Zustande hat sie das Aussehen einer gelblich gefärbten, krümeligen, leicht zerreiblichen Masse, die beim Befeuchten mit Chloroform gallertartig wird und sich in größeren Mengen desselben in der eben beschriebenen Weise verhält.

**Substanz aus dem Filtrat *a* (8 *g*).**

0·1042 *g* Substanz gaben 0·1919 *g* $CO_2$ und 0·0600 *g* $H_2O$.
0·3199 *g* Substanz gaben 0·0022 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

C.... .... .50·19
H........... 6·33
Cl .......... 0·15

**Substanz aus dem Filtrat *b* (5 *g*).**

0·0945 *g* Substanz gaben 0·1716 *g* $CO_2$ und 0·0573 *g* $H_2O$.
0·3359 *g* Substanz gaben 0·0047 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

C ........... 49·52
H ........... 6·73
Cl ........ 0·36

**In Chloroform unlöslicher Teil *c* (2 *g*).**

0·1653 *g* Substanz gaben 0·2993 *g* $CO_2$ und 0·0907 *g* $H_2O$.
0·5657 *g* Substanz gaben 0·0052 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

C ........... 49·36
H ........... 6·11
Cl .......... 0·21

Der C-Gehalt dieser drei Fraktionen bewegt sich verhältnismäßig innerhalb enger Grenzen, wie ja auch Hamburger bei der Untersuchung von kompliziert zusammengesetzten Celluloseestern gefunden hatte, und es war nicht vorauszusehen, ob bei neuerlichem Ausfraktionieren und C-Bestimmung der Fraktionen sich in den Analysenzahlen ein besonderer Unterschied zeigen würde. Einen Aufschluß, ob *a*, *b* und *c* einheitliche Körper seien, konnte eher der in den einzelnen Fällungen derselben bestimmte Cl-Gehalt geben, wenn letzterer nicht etwa von einer Acetylchlorverbindung eines bereits in kleiner Menge entstandenen Abbauproduktes der Cellulose herrührt, die dem Acetat möglicherweise beigemengt ist. Ich vermutete, daß letzteres eher bei niedrigerem Cl-Gehalt der Fall sein könne und untersuchte daher nur *b* und *c*, die beide am meisten Cl enthielten, in ähnlicher Weise wie früher.

Ich löste *b* durch Erwärmen abermals in Chloroform, *c* in Eisessig, fällte mit Äther fraktionell aus und ermittelte in den erhaltenen Fällungen nach dem Trocknen bei 60° im Vakuum in der bisher üblichen Weise die Cl-Mengen.

**Substanz aus dem Filtrat *b* (5 *g*).**

I. Fällung, 1·5 *g*.

0·2325 *g* Substanz gaben 0·0042 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

Cl ........... 0·43.

II. Fällung, 3 *g*.

0·2984 *g* Substanz gaben 0·0039 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

Cl..........0·30.

**Niederschlag** *c* **(2** *g*).

I. Fällung, 0·7 *g*.

0·2100 *g* Substanz gaben 0·0026 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

Cl..........0·28.

II. Fällung, 1 *g*.

0·3511 *g* Substanz gaben 0·0031 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

Cl..........0·20.

Wie man sieht, ist der Cl-Gehalt der beiden Fraktionen des Filtrates *b* und des Niederschlages *c* jenem annähernd gleich, der bei der ersten Darstellung für die analogen Fraktionen gefunden wurde.

Nimmt man als Mittel der Chlorbestimmungen 0·36%, so berechnet sich für die Chloracetylverbindung die Formel $[(C_6H_7O_2)_{34}(CO_2CH_3)_{101}Cl]$, woraus man schließen kann, daß analog im Cellulosemolekül mindestens 34 Atomgruppen $C_6H_{10}O_5$ enthalten sind.

Es wäre daher die Formel für Cellulose $(C_6H_{10}O_5)_{34}$, was mit den Angaben von Tollens (Handbuch der Kohlehydrate) ungefähr übereinstimmt.

## II. Längere Einwirkung.

Bleiben die wie früher beschrieben hergerichteten Einschmelzröhren länger stehen, so entsteht eine kristallisierte Substanz, die aber erst nach etwa 14 Tagen in reichlicher Menge vorhanden ist.

Als nach 14tägiger Einwirkung geöffnet und der Rohrinhalt in der bisher üblichen Weise von Salzsäure und Essigsäureanhydrid befreit wurde, zeigte sich nach dem vollständigen Erkalten im Fraktionierkolben ein reichlicher dunkelbrauner

Brei von Kristallen. Die dickflüssige Masse wurde mit etwas Benzol angerührt, auf ein Filter gegossen und mit Benzol nachgespült, hierauf abgesaugt und mit Äther gewaschen, wodurch die teerige Masse, in der die Kristalle eingebettet waren, in Lösung ging. Der so erhaltene Körper war von schmutzigweißer Farbe und deutlich kristallisiert. Zum Umkristallisieren löste ich ihn in heißem Benzol und ließ die Lösung im Vakuumexsikkator über Paraffin einfach langsam abdunsten, was 3 bis 4 Tage in Anspruch nahm. Während dieses Zeitraumes hatten sich an den Wänden der Schale große weiße Nadeln festgesetzt, während am Boden noch etwas braune Mutterlauge war. Diese wurde abgegossen und lieferte nach dem Fällen mit Äther noch eine geringe Menge des Produktes, die ebenfalls umkristallisiert wurde.

Der Körper bildet, wie gesagt, schöne, weiße, sehr weiche Nadeln, die teilweise in Drusen vereinigt sind und zwischen 182 und 190° schmelzen.

Nach weiterem zweimaligen Umkristallisieren bleibt der Schmelzpunkt konstant bei 195° stehen. Die Ausbeute betrug jetzt zirka 5% des Ausgangsmaterials.

Es war nun sehr wichtig, zu ermitteln, wie lange die Einwirkung höchstens dauern dürfe, um möglichst viel reines Produkt zu bekommen. Während ich bis jetzt immer mit dem Inhalt zweier Rohre gearbeitet hatte, ließ ich nun, um Material für die folgenden Untersuchungen zu gewinnen, gleich 12 Rohre durch 3 Wochen stehen.

Da die Gewinnung der Substanz in größerem Maßstabe durch Waschen mit Äther und darauffolgendes Umkristallisieren, durch Abdunsten des Benzols als Lösungsmittel im Exsikkator sehr langsam von statten ging, versuchte ich, die Reinigung gleich von Anfang an ohne vorherige Anwendung von Äther durch Lösen des Destillationsrückstandes in heißem Benzol unter Zusatz von Tierkohle vorzunehmen, was sehr gut gelang. Ich filtrierte die heiße Lösung im Dampftrichter von der Kohle ab und erhielt ein fast klares Filtrat, aus dem beim Abkühlen alsbald reichliche Mengen von Kristallen anschossen.

Nach dem Absaugen und Einengen der Mutterlaugen war noch ein erheblicher Teil reinen Produktes zu gewinnen. Die

Ausbeute betrug jetzt ungefähr 10% des Ausgangsmaterials und dies war auch die höchst erreichbare Menge. Bei noch längerer Einwirkung zeigte sich nicht nur keine Zunahme des Körpers, sondern eher fortschreitende Zersetzung. Ein durch 3 Monate geschlossenes Rohr enthielt nur wenige Kristalle, die in einer schwärzlichen sirupösen Masse verteilt waren.

Die durch Reinigen mit Tierkohle gewonnene Substanz wurde noch einmal in der gleichen Weise, wie eben besprochen, gelöst und umkristallisiert und hatte darauf schon den Schmelzpunkt 195°. Sie wurde nun analysiert.

0·1515 *g* Substanz gaben 0·2635 *g* $CO_2$ und 0·0720 *g* $H_2O$.
0·4063 *g* Substanz gaben 0·0903 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{26}H_{35}O_{18}Cl$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C | 47·63 | 47·43 |
| H | 5·39 | 5·19 |
| Cl | 5·42 | 5·49 |

Diese Zahlen stimmen sehr genau auf die von Skraup und König dargestellte Acetochlorcellobiose.

Um einen Vergleich zu ermöglichen, wurde diese aus Cellobioseacetat dargestellt. Ich fand die Angaben bestätigt und erhielt die Acetochlorcellobiose als weißes Pulver, bestehend aus mikroskopisch kleinen Nadeln, welches nach oftmaligem Umkristallisieren sehr genau bei 195° schmolz und dessen Schmelzpunkt durch wiederholtes Umkristallisieren nicht mehr steigt. Skraup und König haben den Schmelzpunkt 178° angegeben. Die Substanz ist ebenso wie der von mir dargestellte Körper in heißem Benzol und Alkohol leicht, in Chloroform und Essigäther schon in der Kälte sehr leicht löslich.

## Drehungsvermögen der Cl-Verbindung aus Cellulose.

Die Chloroformlösung, die zur Bestimmung verwendet wurde, enthielt 2·75% des Körpers und drehte bei $t = 20°$

und 1·48 spezifischem Gewicht im Eindezimeterrohr um den Winkel $\alpha = +2 \cdot 99°$, woraus sich berechnet:

$$[\alpha]_D = +75 \cdot 21°.$$

Der Körper ist also rechtsdrehend.

### Drehungsvermögen der Acetochlorcellobiose aus Cellobioseacetat.

Sowohl dieses als das des Acetates war bisher nicht bestimmt worden. Um die Größe der Drehung zu ermitteln, stellte ich eine gleich starke Lösung wie von der Chlorverbindung her und fand eine Rechtsdrehung von $\alpha = +2 \cdot 99°$ bei $t = 20°$ und 1·47 spezifischem Gewicht im Eindezimeterrohr, somit:

$$[\alpha]_D = +74 \cdot 87°.$$

Die beiden Substanzen sind also auch bezüglich des Drehungsvermögens übereinstimmend und, obwohl auf verschiedenen Wegen hergestellt, zweifellos identisch.

### Darstellung des Acetates aus der Cl-Verbindung (Schmelzpunkt 195°).

Je 5 *g*, in 50 $cm^3$ Eisessig gelöst und mit 2·5 *g* feinst gepulvertem Silberacetat vermischt, setzten sich beim Erwärmen im Wasserbade rasch um. Eine Probe des Filtrates zeigte nach Verlauf einer halben Stunde keine Cl-Reaktion mehr. Die in eine flache Schale filtrierte Lösung des Acetates lieferte nach dem Eindunsten des Eisessigs über CaO im Vakuumexsikkator Kristalle, die aus Chloroform umkristallisiert wurden. Der Schmelzpunkt stellte sich konstant auf 200°. Der Schmelzpunkt ist demnach verschieden von dem des Cellobioseacetates (228°) und, da auch das Drehungsvermögen beider Stoffe ungleich ist, ist auf ein Isomeres zu schließen.

0·1500 *g* Substanz gaben, im Vakuum getrocknet, 0·2723 *g* $CO_2$ und 0·0747 *g* $H_2O$.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet |
|---|---|---|
| C ............ | 49·46 | 49·55 |
| H ............ | 5·51 | 5·60 |

**Drehungsvermögen des Acetates (Schmelzpunkt 200°) vom spezifischen Gewicht 1·47.**

Eine 1·21 prozentige Lösung in Chloroform drehte im Mittel um den Winkel $\alpha = -0{\cdot}52°$, $t = 20°$ und $l = 1\,dm$:

$$[\alpha]_D = -30{\cdot}05°.$$

**Drehungsvermögen des Acetates der Cellobiose (Schmelzpunkt 228).**

Auch für diese Bestimmung wurde eine Chloroformlösung von 2·47 % hergestellt; die mittlere Drehung betrug bei 1·48 spezifischem Gewicht, $t = 20°$ und $l = 1\,dm$: $\alpha = +1{\cdot}55$; daher war:

$$[\alpha]_D = +43{\cdot}64°.$$

**Verseifung des Acetates (Schmelzpunkt 200°).**

Wird das feingepulverte Acetat mit Alkohol gut durchfeuchtet und mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge übergossen, so geht es unter schwacher Erwärmung und Entwicklung von Essigäthergeruch in eine amorphe, schwere, stark alkalisch reagierende Masse über. Nach mehrstündigem Stehen wird diese rasch abgesaugt, da sie an der Luft sehr zerfließlich ist, und mit Alkohol und Äther gewaschen. Sie gibt, in Wasser gelöst und mit Essigsäure genau neutralisiert, eine gelbliche Lösung, die ich durch Einimpfen von einigen Kristallen der von König dargestellten Cellobiose zur Kristallisation zu bringen versuchte. Diese Versuche gelangen jedoch schlecht und es bildeten sich nur spärliche Kristalle. Es zeigt sich also auch hierin ein Unterschied von der Cellobiose, deren wässerige Lösung nach dem Neutralisieren des stark alkalisch reagierenden Verseifungsproduktes den Kristallisationsversuchen wenig Widerstand entgegensetzte.

Ich versuchte auch, die Verseifung bei Wasserbadwärme vorzunehmen; es trat aber sogleich Gelbfärbung ein und nach dem Neutralisieren erhielt ich einen braunen Sirup, den ich nicht zur Kristallisation zu bringen vermochte.

Behufs Feststellung der vollständigen Verseifung wurde 1 *g* Acetat mit 2 *g* Alkohol befeuchtet, mit titrierter alkoholischer Kalilauge in geringem Überschuß verseift und nach 24stündigem Stehen mit halbnormaler Schwefelsäure zurücktitriert.

Nach dem Zurücktitrieren wurden 5·51 $cm^3$ Kalilauge zur Verseifung verbraucht, während theoretisch 5·7 $cm^3$ erforderlich wären.

---

# Über die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf das aus Äthylpropylketon dargestellte Pinakon

von

**Felix Goldberger** und **Rudolf Tandler.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Adolf Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Juni 1905.)

Es wurde bisher allgemein angenommen, daß Pinakone, d. h. zweiwertige Alkohole, in denen jede der zwei miteinander verbundenen C.OH-Gruppen an zwei Alkyle gebunden ist, bei Behandlung mit verdünnten Säuren eine Umlagerung erleiden, wodurch eigenartig konstituierte Ketone, die Pinakoline, entstehen. Demgegenüber hat Hofrat Lieben[1] die Vermutung ausgesprochen, daß die Natur der an C.OH gebundenen Alkyle für diese Umlagerung maßgebend sei und daß möglicherweise nur solche Pinakone, welche mindestens ein $CH_3$ gebunden an C.OH enthalten, im stande sind, Pinakoline zu liefern. Es erschien ihm zweifelhaft, ob die höheren Homologen des Methyls (Äthyl, Propyl u. s. w.) noch genügende Beweglichkeit besitzen, um ähnlich wie $CH_3$ oder H gegen OH ausgetauscht zu werden, worauf ja die Pinakolinbildung wahrscheinlich beruht. Die Arbeiten Zumpfe's[2] und Kohn's[3] ergaben Resultate im Sinne dieser Vermutung, da durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Butyronpinakon

---

[1] Monatshefte für Chemie, *23*, 64 und *26*, 35.

[2] Ebenda *25*, 124 (1904).

[3] Ebenda *26*, 110 (1905).

und Propionpinakon keine Pinakoline entstanden waren, sondern je zwei Produkte in ungefähr gleicher Menge: ein ungesättigter Kohlenwasserstoff und ein Oxyd. Zu einer weiteren experimentellen Prüfung seiner Annahme forderte uns Herr Hofrat Prof. Dr. Lieben auf, die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf ein Pinakon, welches keine Methylgruppe enthält, zu untersuchen.

## Das Pinakon.

Wir gingen vom Äthylpropylketon (von Kahlbaum bezogen) aus und versuchten, dasselbe auf elektrolytischem Wege in Pinakon überzuführen nach dem Merck'schen Patentverfahren, das allerdings nur für die Reduktion des Acetons in großen Mengen ausgearbeitet ist. Das Verfahren mußte deshalb modifiziert werden. Als Anodenflüssigkeit wurde eine 30prozentige Schwefelsäure verwendet, als Kathodenflüssigkeit 50 *g* Keton, in 50prozentiger Schwefelsäure gelöst. Bei einer Elektrodenoberfläche von 1 $dm^2$ wird eine Stromdichte von 8 Ampère gefordert, deshalb mußte bei einer Elektrodenoberfläche von 65 $cm^2$ eine Stromdichte von 6 Ampère in Anwendung gebracht werden. 100 *g* Keton entsprechen $^1/_2$ Grammolekül Wasserstoff, d. i. 1 *g* Wasserstoff. 1 *g* Wasserstoff benötigt aber 96500 Coulomb. Um das Dreifache der theoretisch berechneten Menge an Wasserstoff zu entwickeln, wurde 6 Stunden lang ein Strom von 6 Ampère durchgeleitet. Es konnte jedoch kein vollauf befriedigendes Resultat erzielt werden und wäre eine Reihe langwieriger Versuche erforderlich, um die für eine gute Ausbeute günstigsten Mengenverhältnisse festzusetzen. Deshalb wurde das Keton nach der alten Methode mit Wasser unterschichtet und mit Natrium reduziert. Bei Versuchen, dem Wasser Kaliumcarbonat oder Schwefelsäure zuzusetzen, war die Ausbeute mit bloßem Wasser am günstigsten. Aus 250 *g* Keton wurden 70 *g* Pinakon dargestellt. Nach wiederholtem Fraktionieren ging das Pinakon bei 254° bis 255° bei gewöhnlichem Druck und im Vakuum bei 125° bis 126° bei 11 *mm* Hg über, was mit der Angabe Oechsner's[1], der zuerst dieses

---

[1] Bull. soc. chim., 25, p. 10.



Pinakon dargestellt hat, übereinstimmt. Das Pinakon ist eine farblose, durchsichtige, schwer bewegliche Flüssigkeit, die trotz aller Kristallisationsversuche nicht in fester Form erhalten werden konnte. Diese Eigenschaft des Pinakons ist um so merkwürdiger, als das nächsthöhere Glied (Butyronpinakon) und das nächstniedere (Propionpinakon) in kristallisierter Form dargestellt werden konnten. Das Pinakon wurde nun mit 20- und 30prozentiger Schwefelsäure im zugeschmolzenen Rohre 6 Stunden auf 170° bis 180° erhitzt, wobei sich zeigte, daß die Ausbeute an Kohlenwasserstoff etwas größer war als an Oxyd. In größerer Menge konnte das Oxyd beim Erhitzen am Rückflußkühler erhalten werden. Das farblose und dickflüssige Pinakon war nun braun und dünnflüssig geworden Das Einwirkungsprodukt wurde nun durch Waschen mit Wasser von Schwefelsäure befreit, mit $CaCl_2$ getrocknet und der fraktionierten Destillation unterworfen. Nach wiederholtem Fraktionieren wurden zwei Hauptfraktionen erhalten, von denen die eine bei 194° bis 195°, die zweite bei 223° bis 225° überging. Die erste Fraktion erwies sich als ein Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{12}H_{22}$, die zweite als ein Körper von der Formel $C_{12}H_{24}O$.

### Der Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{22}$.

Dieser ist eine farblose, ölige Flüssigkeit von kampferartigem Geruch, die bei gewöhnlichem Druck bei 194° bis 195° siedet, im Vakuum bei 11 *mm* Hg bei 75° bis 76°, ist leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. Die erste Verbrennung ergab einen Kohlenstoffgehalt von 84·3 %, was auf eine Vermischung mit dem Körper $C_{12}H_{24}O$ zurückzuführen ist. Erst durch Fraktionieren über Natrium im Vakuum wurde der Kohlenwasserstoff farblos und analysenrein erhalten.

Bei der Elementaranalyse lieferten 0·1790 *g* Substanz 0·2045 *g* $H_2O$ und 0·5656 *g* $CO_2$.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{12}H_{22}$ |
|---|---|---|
| C ......... | 86·7 | 86·63 |
| H ......... | 13·4 | 13·37 |

Bei der Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann (Gefrierpunktserniedrigung, Lösungsmittel Benzol) ergaben drei Bestimmungen folgende Werte.

0·1135 *g* Substanz gelöst in 16·34 *g* Benzol, Gefrierpunktserniedrigung 0·208°; $m = 167$.
0·1432 *g* Substanz gelöst in 16·34 *g* Benzol, Gefrierpunktserniedrigung 0·252°; $m = 174$.
0·2010 *g* Substanz gelöst in 16·34 *g* Benzol, Gefrierpunktserniedrigung 0·357°; $m = 172$.

Daraus ergibt sich der Durchschnittswert 171, gegen berechnet für $C_{12}H_{22}$ 166.

## Bromaddition.

Der Kohlenwasserstoff wurde in Schwefelkohlenstoff gelöst und unter Eiskühlung wurde so lange Brom zugesetzt, bis die Braunfärbung nicht mehr verschwand und HBr sich entwickelte. Nachdem der Schwefelkohlenstoff im Vakuum abgedunstet war, blieb eine dunkle, verharzte Masse zurück, die von der Zersetzung des Bromadditionsproduktes herrührte. Die Brombestimmung konnte daher keine richtigen Resultate liefern. Die aufgelöste Menge Kohlenwasserstoff, nämlich 0·9351 *g*, addierte 0·99 *g* Br. Dieses Resultat weist auf eine Addition von nur zwei Atomen Brom hin, was auf eine Ringbildung bei Abspaltung zweier Moleküle Wasser aus $C_{12}H_{26}O_2$ schließen läßt.

## Der Körper $C_{12}H_{24}O$.

Der Körper, der sich neben dem Kohlenwasserstoff in gleicher Menge bildete, ist eine schwachgelbliche Flüssigkeit von brenzlichem Geruche, welche bei gewöhnlichem Druck bei 225°, im Vakuum bei 11 *mm* Hg zwischen 105° und 106° überging. Dieser Körper ist leicht löslich in Äther, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Wasser.

Die Verbrennung ergab folgendes Resultat:

0·2037 *g* Substanz lieferten 0·2431 *g* $H_2O$ und 0·5841 *g* $CO_2$.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{12}H_{24}O$ |
|---|---|---|
| C.......... | 78·0 | 77·8 |
| H ......... | 13·3 | 13·2 |
| O ......... | 8·7 | 9·0 |

Molekulargewichtsbestimmung nach V. Meyer, Heizdampf Naphthylamin:

0·0762 *g* Substanz ergaben bei $t = 20°$ und $b = 745$, $v = 10·6$; daraus ergibt sich das Molekulargewicht 179·98, berechnet für $C_{12}H_{24}O$.... 184.

**Versuch zur Darstellung eines Oxims.**

15 *g* des vermeintlichen Pinakolins wurden in 15 $cm^3$ Alkohol gelöst und 1·5 *g* Hydroxylaminchlorhydrat in 5 *g* Wasser und 3·5 *g* Kali ebenfalls in 5 *g* Wasser unter Kühlung hinzugefügt. Nach langem Stehen und selbst nach sechsstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade trat keine Einwirkung ein. Der Alkohol wurde abdestilliert, der Rückstand in Äther aufgenommen und mit $CaCl_2$ getrocknet und hierauf im Vakuum fraktioniert, wobei es sich zeigte, daß der Siedepunkt unverändert geblieben war. Auch der Geruch hatte sich nicht geändert. Ebenso spricht das negative Resultat einer Prüfung auf Stickstoff dafür, daß kein Oxim entstanden war. Der Körper $C_{12}H_{24}O$ kann also keine Carbonylgruppe enthalten, sondern das O muß sich in anderer Stellung befinden.

Aus den beiden bei Behandlung des Pinakons mit verdünnter Schwefelsäure erhaltenen Körpern, die völlig analog den von Zumpfe aus Butyronpinakon und von S. Kohn aus Propionpinakon erhaltenen Derivaten sind, fällt auf, daß der Kohlenwasserstoff nur 2 Atome Br addiert, obwohl er 4 Atome H weniger enthält als ein gesättigter Kohlenwasserstoff mit gleich vielen Kohlenstoffatomen. Das Oxyd ist überhaupt nicht additionsfähig. Es nötigt dieser Umstand also zur Annahme einer Ringbildung im Oxyd sowie einer Ringbildung und einer doppelten Bindung im Kohlenwasserstoff.

Nun handelt es sich darum, die Art der Bindung des Sauerstoffatomes im Oxyd zu ermitteln, und zwar untersuchten wir zuerst, ob nicht auch hier der sauerstoffhaltige Körper ein Pinakolin, also ein Keton wäre.

### Darstellung der Bisulfitverbindung.

Zuerst versuchten wir die Darstellung der Bisulfitverbindung. Wir versetzten zu diesem Zwecke 1 *g* des sauerstoffhaltigen Körpers mit konzentrierter Lösung von Natriumbisulfit und ließen die Flüssigkeit unter zeitweiligem Umschütteln längere Zeit stehen. Es trat weder Lösung noch Ausscheidung eines festen Körpers ein, also war wahrscheinlich keine Bisulfitverbindung entstanden, da diese Körper meist schwer löslich sind.

### Oximierung.

Auch der Versuch, ein Oxim zu erhalten, war, wie früher erwähnt, ohne Erfolg. Es scheint also das Vorhandensein einer Carbonylgruppe ausgeschlossen, der Körper also kein Keton. Das Vorhandensein des Sauerstoffes in Form einer Hydroxylgruppe schien schon dadurch unwahrscheinlich, daß der sauerstoffhaltige Körper sich anscheinend ohne Veränderung über $CaCl_2$ trocknen ließ. Dennoch unternahmen wir einige Versuche, um auf diese oder jene Weise, wenn möglich, eine Hydroxylgruppe nachzuweisen.

### Einwirkung von Natrium.

Da wir die Wahrnehmung gemacht hatten, daß der Kohlenwasserstoff durch Destillation über Natrium in besonders reiner Form erhalten werden konnte, schien uns die Möglichkeit einer Einwirkung des Natriums auf das dem Kohlenwasserstoff beigemengte Oxyd unter Bildung einer festen, nicht flüchtigen Verbindung naheliegend.

In einen gut getrockneten Kolben brachten wir 3 *g* des Oxydes und einige Stückchen metallischen Natriums. Die Flüssigkeit wurde nun zum Sieden erhitzt, während ein Strom von trockenem Wasserstoff hindurchgeleitet wurde. Das Natrium

blieb im Laufe zweier Stunden in Form glänzender Kugeln unverändert; das Oxyd wurde in absolutem Äther aufgenommen, wobei nur ein geringer Rückstand, von der oxydierten Schicht des Natriums herrührend, sowie das Metall zurückblieben. Die Lösung enthielt, wie der unveränderte Siedepunkt des Rückstandes anzeigte, das unveränderte Oxyd.

## Einwirkung von Acetylchlorid.

Die ätherische Lösung des Oxydes wurde unter Eiskühlung tropfenweise mit einem kleinen Überschuß von Acetylchlorid versetzt und das Ganze 24 Stunden stehen gelassen; endlich erhitzten wir noch 5 Stunden auf dem Wasserbade. Eine Entwicklung von Chlorwasserstoff wurde nicht wahrgenommen; es wurde hierauf vorsichtig unter Kühlung Wasser zugesetzt, wie in den früheren Fällen mit Äther aufgenommen, mit wenig Wasser gewaschen und der Äther abdestilliert. Der zurückgebliebene Körper hatte den Geruch und Siedepunkt des Oxydes beibehalten; es war also hier offenbar keine Einwirkung eingetreten.

## Einwirkung von Zinkäthyl.

In ein sorgfältig getrocknetes Einschmelzrohr brachten wir etwa 2 *g* des Körpers $C_{12}H_{24}O$ und eine kleine mit Zinkäthyl gefüllte Glaskugel. Wir verdrängten nun durch einen starken Strom von Kohlensäure alle im Rohre befindliche Luft, zertrümmerten mit dem als Einleitrohr dienenden Glasrohr die Kugel, welche das Metallalkyl enthielt, und schlossen das Rohr schnell zu. Die Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur war verschwindend; nur eine minimale Trübung von Zinkhydroxyd, herrührend von den im Körper enthaltenen Spuren von Feuchtigkeit, konnte wahrgenommen werden. Wir erhitzten 3 Stunden hindurch im Schießofen auf 100° und weitere 3 Stunden auf 150°. Auch jetzt war jede nennenswerte Abscheidung ausgeblieben; beim Öffnen des Rohres war kein Gasdruck zu bemerken. Wir zersetzten hierauf das Zinkäthyl durch tropfenweises Zufügen von Wasser unter guter Kühlung, lösten das entstandene Zinkhydroxyd in verdünnter Schwefelsäure auf

und nahmen die Schicht des Oxydes in Äther auf. Das gereinigte, getrocknete und destillierte Produkt wurde geprüft und es ergab sich aus dem unveränderten Siedepunkt und anderen Ähnlichkeiten, daß das Oxyd nicht angegriffen worden war.

## Einwirkung von Wasser.

Die vorstehenden Versuche lassen die Annahme einer im Körper enthaltenen Ketongruppe oder Aldehydgruppe als ausgeschlossen erscheinen. Die oben erwähnte Beständigkeit gegen Chlorcalcium, sowie die Unveränderlichkeit unter Einwirkung von Acetylchlorid, Natrium und Zinkäthyl ergaben, daß das Sauerstoffatom auch nicht in Form einer Hydroxylgruppe vorhanden sein könne. Es erübrigt also nur die Möglichkeit einer Oxydbildung, wie sie bei Behandlung gewisser Glykole mit verdünnten Säuren auftritt. Am nächsten liegt es nun, diese Bildung durch Austritt eines Moleküls Wasser aus den beiden, an benachbarte Kohlenstoffatome des Pinakons gebundenen Hydroxylgruppen zu erklären. Da wir dem Pinakon die Formel

$$\begin{array}{c} C_2H_5 \quad C_3H_7 \\ \diagdown \diagup \\ C-OH \\ | \\ C-OH \\ \diagup \diagdown \\ C_2H_5 \quad C_3H_7 \end{array}$$

zuschreiben, müßte, wenn der Wasseraustritt in der eben beschriebenen Weise statthätte, ein Körper von folgender Konstitutionsformel entstehen:

$$\begin{array}{c} C_2H_5 \quad C_3H_7 \\ \diagdown \diagup \\ C \\ | \rangle O \\ C \\ \diagup \diagdown \\ C_2H_5 \quad C_3H_7 \end{array}$$

wobei also die beiden benachbarten Kohlenstoffatome noch überdies durch ein Sauerstoffatom aneinander gebunden erscheinen. Oxyde mit dieser Bindung nehmen leicht Wasser auf; wir erhitzten nun im Einschmelzrohre etwas Oxyd mit einem großen Überschuß an Wasser durch 6 Stunden auf 180° bis 200°; bei einem anderen Versuche erhitzten wir ein gleiches Gemenge durch mehrere Stunden am Rückflußkühler zum Sieden. Beide Male war eine Einwirkung ausgeblieben und das Oxyd wurde als solches wieder zurückgewonnen. Das Oxyd scheint also kein 1,2 Oxyd zu sein, sondern es mag sich hier ein 1,3 oder 1,4 Oxyd gebildet haben.

## Einwirkung von naszierendem Wasserstoff.

Wir hofften nun durch Reduktion vielleicht zu bekannten Verbindungen zu gelangen, um so einen Einblick in die Konstitution des Körpers zu gewinnen. Daher unterwarfen wir das Oxyd der Reduktion durch naszierenden Wasserstoff. Wir lösten das Oxyd zu diesem Zwecke in einem Überschuß von Alkohol und fügten kleine Stückchen Natriums hinzu, erst in der Kälte, dann, um die Auflösung zu erleichtern, in der Hitze. Endlich, als auch hier die Einwirkung schwach wurde, setzten wir tropfenweise Wasser hinzu; eine Entmischung fand nicht statt. Durch Erhitzen auf dem Wasserbade entfernten wir den größten Teil des Alkohols, nahmen in Äther auf und unterwarfen die ätherische Lösung, nachdem wir sie getrocknet hatten, der Destillation. Es zeigte sich, daß auch hier das Oxyd nicht angegriffen worden war, fast das gesamte Ausgangsmaterial konnte zurückgewonnen werden.

## Einwirkung von Magnesiumhalogenalkyl.

Die Grignard'schen Halogenmetallalkyle bieten durch ihre lebhafte Einwirkung auf die Gruppen OH-, CO-, -O- ein empfindliches Reagens auf gewisse sauerstoffhaltige Gruppen. Die genannten Metallverbindungen wirken auf die Hydroxylgruppe sowie die Carbonylgruppe heftig ein, während der Äthersauerstoff (Sauerstoff an 2 Kohlenstoffatome gebunden wie im Äthyläther) nicht immer angegriffen wird.

5 *g* Äthyljodid wurden in einem gleichen Volumen alkoholfreien, über Natrium destillierten Äthers gelöst und zur Lösung die berechnete Menge Mg in Bandform zugegeben, welches von dem sehr reinen Jodid unter lebhafter Reaktion gelöst wurde. Wir fügten sodann 5 *g* des ebenfalls in absolutem Äther gelösten $C_{12}H_{24}O$ hinzu und erhitzten 4 Tage auf dem Wasserbade unter guter Rückflußkühlung. Eine Einwirkung schien nicht stattzufinden, was leicht zu erkennen war, da in anderen Fällen diese Reaktionen äußerst lebhaft vor sich gehen. Das Reaktionsgemenge wurde auf Eis gegossen, wobei sich basisches Magnesiumjodid unter äußerst lebhafter Reaktion ausschied, welches wir mit verdünnter Schwefelsäure auflösten.

Die Lösung wurde nun mit Äther ausgezogen, die Lösung mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und abdestilliert. Selbst dieser Versuch hatte keine Veränderung des Oxydes ergeben, was sich wie in den früheren Fällen durch Ermittlung des Siedepunktes nachweisen ließ.

### Oxydation des Kohlenwasserstoffes.

Zuletzt versuchten wir noch die Oxydation der beiden Körper, zuerst des $C_{12}H_{22}$, der ja, was seinen Aufbau betrifft, vielleicht dem Oxyd ähnlich ist und möglicherweise gleiche oder ähnliche Spaltungsprodukte geben konnte.

Zuerst oxydierten wir mit Chromsäuremischung. 3 *g* des Oxydes versetzten wir mit einer Lösung von Natriumbichromat und der entsprechenden Menge Schwefelsäure. Dann erhitzten wir das ganze Reaktionsgemisch mehrere Tage am Rückflußkühler, wobei sich das Gemenge grün färbte. Als sich keine merkliche Abnahme der Schicht einstellte, unterbrachen wir die Reaktion, zogen mit Äther aus, wuschen mit wenig Wasser, trockneten die ätherische Lösung und destillierten. Der unveränderte Kohlenwasserstoff wurde fast ganz zurückerhalten und wie in den früheren Fällen identifiziert. Die aufgetretene Grünfärbung scheint sich bloß infolge einer geringen Reduktion der Chromsäure, sei es durch den Kohlenwasserstoff, sei es durch leichter oxydable Verunreinigungen, eingestellt zu haben.

Hierauf versuchten wir den Körper mit $HNO_3$ zu oxydieren. 10 $cm^3$ starker Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·5 wurden zu 3 *g* Kohlenwasserstoff unter guter Kühlung langsam zugesetzt. Die Reaktion war sehr heftig; es fand eine lebhafte Gasentwicklung statt. Als die Einwirkung beendet war, erhitzten wir noch eine Stunde am Wasserbad, nahmen hierauf in Äther auf und wuschen die gelbliche Schicht mit wenig Wasser, bis sie entfärbt war. Die ätherische Lösung setzten wir zu frisch bereitetem aufgeschlämmten Silbercarbonat und erhitzten neuerdings am Wasserbade, wobei der Äther entwich und das Carbonat unter Aufbrausen von der in Äther gelösten Säure zersetzt wurde. Wir filtrierten vom übrigen Silbercarbonat ab, engten die Lösung ein und ließen sie auskristallisieren. Da wir nur wenig Kristalle erhielten, konnten wir nur eine einzige Fraktion machen und diese so erhaltenen Kristalle nicht mehr umkristallisieren, daher auch kein vollständig übereinstimmendes Resultat bei der Verbrennung erzielen.

0·3022 *g* des Silbersalzes gaben 0·2602 *g* $CO_2$ und 0·0155 *g* $H_2O$.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_4H_7O_2Ag$ |
|---|---|---|
| C........ | 23·5 | 24·6 |
| H........ | 3·8 | 3·7 |

Ferner gaben 0·1935 *g* des gleichen Salzes bis zur Gewichtskonstanz geglüht 0·1103 *g* Ag, d. i. 57·0% (für berechnet Ag 55/56%).

Nun unternahmen wir die Oxydation des Kohlenwasserstoffes mit alkalischer Permanganatlösung. 6 *g* des Körpers $C_{12}H_{22}$ wurden mit der alkalischen Permanganatlösung auf etwa 60° erhitzt und das Gemisch geschüttelt, wobei sich die Lösung entfärbte und Braunstein ausgeschieden wurde. Dieser Vorgang wurde nun so lange wiederholt, bis die Entfärbung nicht mehr eintrat und nur wenige Öltröpfchen von der ursprünglichen Schicht des Kohlenwasserstoffes übrig waren.

Wir zerstörten nun das überschüssige $KMnO_4$ durch etwas schwefelige Säure, filtrierten vom abgeschiedenen Braunstein ab und vertrieben das noch vorhandene Öl durch Wasserdampfdestillation. Die eingeengte Lösung wurde mit Schwefelsäure angesäuert, wobei eine ganz besonders starke Gasentwicklung stattfand; das Gas war Kohlensäure, wie leicht nachgewiesen werden konnte. Durch neuerliche Wasserdampfdestillation wurde die freie Säure gewonnen; eine mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Säure konnte nicht nachgewiesen werden. Das Destillat, das stark nach Buttersäure roch, wurde mit Silbercarbonat gekocht und aus der eingeengten und abfiltrierten Lösung ließen wir das Salz in zwei Fraktionen auskristallisieren. Wir gewannen eine erste, sehr kleine und unreine Fraktion und eine zweite von einem weißen Silbersalz. Bei der Silberbestimmung der zweiten Fraktion ergaben 0·1645 *g* Salz 0·0935 *g* Ag, d. i. 55·0%, gegen berechnet für $C_4H_7O_2Ag$ 55·6% Ag.

## Oxydation des Oxydes.

Die Oxydation mit Chromsäuremischung ergab wie beim Kohlenwasserstoff kein Resultat. Die Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung wurde wie beim Kohlenwasserstoff ausgeführt. Es ergaben sich 4 Fraktionen Silbersalz. Die Verbrennung der ersten Fraktion von schönen weißen Nadeln ergab:

0·2283 *g* Salz gaben 0·2982 *g* $CO_2$ und 0·1174 *g* $H_2O$.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_7H_{13}O_2Ag$ |
|---|---|---|
| C ......... | 44·9 | 45·0 |
| H ......... | 5·7 | 5·5 |

Die Silberbestimmung ergab 45·2% Ag gegen berechnet 45·0% Ag.

In der letzten Fraktion ergab die Silberbestimmung:

0·1899 *g* Silbersalz gaben 0·1061 *g* Ag, d. i. 55·8% Ag (für Buttersäure berechnet 55·6% Ag).

Aus diesen Versuchen läßt sich allerdings noch keine bestimmte Vermutung über die Konstitution dieses hier an Stelle

eines Pinakolins auftretenden Oxydes angeben: doch ist es nun sichergestellt, daß der bei der Behandlung des Pinakons (aus Äthylpropylketon) mit verdünnter Schwefelsäure entstehende sauerstoffhaltige Körper weder ein Keton, noch ein Alkohol, sondern ein Oxyd ist. Erklärt man die Bildung dieser Verbindung nach Prof. Lieben,[1] so läßt sich vielleicht für die Bildung des Kohlenwasserstoffes die folgende Erklärung geben:

$$\begin{array}{ccccccc}
CH_3 & & CH_3 & & & CH_3 & & CH_3 \\
| & & | & & & | & & | \\
CH\,H & & CH\,H & & & CH & & CH \\
| & & | & -2\,H_2O = & & \| & & \| \\
C\,OH & — & C\,OH & & & C & — & C \\
| & & | & & & | & & | \\
C_3H_7 & & C_3H_7 & & & C_3H_7 & & C_3H_7
\end{array}$$

Das System $-CH = C.C = CH-$ (Thiele's »konjugiertes System«) kann sich möglicherweise so umlagern, daß eine Verschiebung der doppelten Bindung auftritt und sich gleichzeitig ein Ring bildet. Es würde resultieren:

$$\begin{array}{ccc}
CH_3 & & CH_3 \\
| & & | \\
CH & — & CH \\
| & & | \\
C & = & C \\
| & & | \\
C_3H_7 & & C_3H_7
\end{array}$$

wodurch sich die Addition von nur 2 Bromatomen erklärt.

Leider war es uns aus Mangel an Ausgangsmaterial nicht möglich, volle Klarheit über die Konstitution dieser Körper zu erhalten, doch hoffen wir, daß wir bei späterer Gelegenheit diese Frage zum Abschlusse werden bringen können.

Am Ende unserer Ausführungen angelangt, sagen wir Herrn Hofrat Prof. Dr. A. Lieben, von dem wir die Anregung zu diesen Untersuchungen erhielten, für das unserer Arbeit entgegengebrachte Interesse unseren höflichsten Dank, ebenso Herrn Prof. D. C. Pomeranz für freundlichen Rat und Hilfe.

[1] Monatshefte für Chemie, 1905, p. 38.

# Über Nitroacetamid

von

**Dr. Florian Ratz.**

**Aus dem chemischen Institut der k. k. Universität in Graz.**

**(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juli 1905.)**

In einer früheren Abhandlung[1] wurde gezeigt, daß das als Nitromalonamid angesprochene Einwirkungsprodukt rauchender Salpetersäure auf Malonamid bei der alkalischen Aufspaltung in Cyansäure und in ein Derivat zerfällt, welches in seiner Zusammensetzung und in manchen seiner Reaktionen dem Amide der Nitroessigsäure entspricht

$$\begin{array}{l} CONH_2 \\ | \\ CH_2NO_2 \end{array}$$

Seine Konstitution in völlig einwandfreier Weise auf synthetischem Wege zu ermitteln, war bisher noch nicht möglich gewesen. Die Einwirkung von Ammoniak auf den aus Bromessigester und Silbernitrit dargestellten Forcrand-Steiner'schen Nitroessigester wäre zwar bei einem positiven Ergebnis eine wesentliche Bestätigung der angenommenen Konstitution gewesen. Der negative Ausfall der Reaktion dagegen konnte aus zweifachen Gründen nicht ohneweiters gegen diese Auffassung verwertet werden. Zunächst ist es denkbar, daß unter den gegebenen experimentellen Bedingungen der Nitroester gar nicht in der vorausgesetzten Weise zu reagieren vermag,

---

[1] **Monatshefte für Chemie, Bd. 25, p. 55 und 687 ff.**

sodann ist es durch eine eingehende Untersuchung von Scholl in Frage gestellt, ob der Forcrand-Steiner'sche Ester überhaupt den wahren Nitroessigester enthält.[1] Da bisher ebenso die Umsetzung von Bromacetamid mit Silbernitrit erfolglos geblieben ist und auch das Isonitrosoacetamid bei seiner Oxydation nicht in den Nitrokörper überführbar war, so sind die einwandfreien synthetischen Reaktionen zum Konstitutionsnachweise ziemlich erschöpft.

Für einen solchen kommt somit bis auf weiteres nur das Studium der Derivate des Nitroacetamids in Betracht. Im folgenden werden die auf die Alkylierung bezüglichen Beobachtungen mitgeteilt, durch welche es in der Tat gelungen ist, ein nicht unwesentliches Argument, und zwar zu Gunsten der bisherigen Konstitutionsauffassung zu gewinnen. Führt man nämlich in das Nitroacetamid durch Einwirkung von Jodalkyl auf seine Silberverbindung Alkylgruppen ein, so erhält man Derivate, die noch ein gegen Brom austauschbares Wasserstoffatom enthalten und die glatt durch intramolekulare Oxydation der Alkylgruppe überführbar sind in Aldehyde und zwei

---

[1] Scholl und Schöpfer (Berl. Ber., *34*, 870). Ich habe meine darauf bezüglichen Versuche, die allerdings schon vor der Scholl'schen Arbeit größtenteils abgeschlossen waren, trotz der Resultate dieser Autoren kurz erwähnt, weil es mir nicht ganz ausgeschlossen erschien, daß in gewissen Fraktionen des Forcrand-Steiner'schen Produktes etwas von dem wahren Nitroester enthalten sei. Sollte in dem gleich zu erwähnenden Bouveault-Wahl'schen Ester, wie wohl zu vermuten ist, der Ester der wahren Nitroessigsäure vorliegen, so würde das negative Ergebnis meiner Versuche eine Bestätigung der Resultate Scholl's bilden. Der Ester von Bouveault-Wahl war nämlich unter den gleichen Bedingungen nahezu quantitativ in sein Amid überführbar. Bei der leichten Isolierbarkeit desselben wären auf diesem Wege schon sehr geringe Mengen des Nitroesters zu entdecken.

Was die Bemerkung des Herrn Dr. W. Steinkopf, Berl. Ber., *37*, 4626, betrifft, so beschränke ich mich auf den Hinweis, daß ich noch vor dessen Publikation seinem Vorstande Herrn Prof. Scholl auf eine den gleichen Gegenstand betreffende freundliche Mitteilung ausdrücklich geantwortet habe, daß mir die bezügliche Literatur wohl nicht unbekannt gewesen sei, daß ich jedoch beabsichtigte, auf den Gegenstand erst in einer weiteren Abhandlung einzugehen. Ich fügte auch bei, daß ich natürlich den Bouveault-Wahl'schen Ester mit Ammoniak und Alkylaminen umzusetzen versucht habe und dabei zu mit den von mir auf anderem Weg erhaltenen identischen Derivaten gelangt bin.

isomere Derivate, welche ein Atom Sauerstoff weniger enthalten als Nitroacetamid und in denen ihrem ganzen Verhalten nach das Syn- und Antiisonitrosoacetamid vorliegen. Das eine der beiden Isomeren konnte überdies auf synthetischem Weg identifiziert werden.

In den letzten Jahren wurden zwar insbesondere von Bouveault und Wahl Ester dargestellt, die ihrer Zusammensetzung und gewissen Reaktion nach den Estern der Nitroessigsäure entsprechen und aller Wahrscheinlichkeit nach wohl auch sind. Sie wurden aber durchaus durch Abbau aus höheren Verbindungen erhalten und zeigten sich identisch mit der von Bouveault und Wahl aus Nitromalonester durch Spaltung mit Kalilauge gebildeten Verbindung. Da zur Entscheidung ihrer Konstitution vornehmlich die letztere Bildungsweise herangezogen wurde, das Nitroacetamid aber gerade durch analoge Reaktionen aus dem Nitromalonamid, beziehungsweise dem Nitromalonester erhalten worden war, so ließ sich der Bouveault-Wahl'sche Ester für den einwandfreien Konstitutionsnachweis des Nitroacetamids nicht verwenden. Wohl aber habe ich ihn mit Vorteil zur Darstellung des Ausgangsmaterials benützen können. Er war nämlich glatt in ein Amid überführbar, welches sich, wie auf Grund der Bildung des Esters aus Nitromalonester vorausgesetzt werden konnte, mit dem auf anderem Weg erhaltenen Nitroacetamid identisch zeigte. Nachdem die genannten Autoren für die Darstellung ihres Esters eine sehr einfache Methode ausgearbeitet haben, so ist die Darstellung des fraglichen Körpers auf diesem Weg ökonomischer als die aus Malonester.

## Darstellung des Nitroacetamids aus Nitroessigester.

Zur Darstellung wurde der Ester benützt, der nach Bouveault und Wahl durch Einwirkung eines Gemisches von absoluter Salpetersäure und Essigsäureanhydrid auf ein Gemisch von Acetessigester und Essigsäureanhydrid erhalten wird. Beobachtet man die von den Autoren ermittelten Kautelen sehr genau, so erhält man den Nitroester in recht guter Ausbeute. Versetzt man dessen absolut alkoholische Lösung

unter Kühlung mit alkoholischem Ammoniak, so fällt das Ammoniumsalz des Esters in weißen feinen Nädelchen aus. Zur Analyse wurde die Kristallisation rasch abgesaugt und aus Alkohol, dem etwas Ammoniak zugesetzt war, umkristallisiert. Von der lufttrockenen Substanz ergaben:

0·1759 *g* 0·2055 *g* $CO_2$ und 0·0922 *g* $H_2O$,
0·1667 *g* 28·1 *cm*³ N bei 19·0° und 730·5 *mm*.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_4H_6O_4N(NH_4)$ |
|---|---|---|
| C ........ | 31·97 | 31·87 |
| H ........ | 6·71 | 5·84 |
| N ........ | 18·70 | 18·64 |

Läßt man dagegen den Ester mit einem Überschusse wässerigen oder alkoholischen Ammoniaks längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen oder erhitzt kurze Zeit auf etwa 100°, so tritt glatte Bildung des Amids ein. Mit Vorteil erhitzt man 1 Teil Ester mit zirka 5 bis 6 Volumina absoluten Alkohols, der mit Ammoniak völlig gesättigt ist, durch $^1/_2$ bis 1 Stunde auf 100°. Das sich zunächst unter starker Erwärmung ausscheidende Ammoniumsalz des Esters geht dabei allmählich in Lösung und nach kurzer Zeit tritt eine reichliche Kristallisation von Nadeldrusen auf. Zur Reinigung wurden dieselben aus kochendem 50- bis 70prozentigen Alkohol unter Zusatz von etwas Ammoniak und Tierkohle umkristallisiert, wobei das Produkt in stark lichtbrechenden, fast rein weißen Nadeln erhältlich ist. Es erwies sich sowohl durch seinen Zersetzungspunkt 149 bis 150°, seine Löslichkeitseigenschaften, die Zusammensetzung des Silbersalzes, als wie die Eigenschaften der freien Säure und der aus ihr erhaltenen Brom- und Methylderivate als völlig identisch mit der aus dem Amide und dem Ester der Nitromalonsäure erhaltenen Verbindung. Da die Umsetzung sehr glatt verläuft und das Ammonsalz in absolutem Alkohol fast unlöslich ist, so ist die Ausbeute nahe quantitativ.

Von dem im Vakuum zur Gewichtskonstanz gebrachten Silbersalz ergaben

0·1625 *g* 0·1102 *g* AgCl,
0·2465 *g* 28·90 $cm^3$ N bei 17·5° und 731 *mm*.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_2H_3N_2O_3Ag$ |
|---|---|---|
| N .......... | 13·08 | 13·30 |
| Ag ......... | 51·04 | 51·14 |

**Einwirkung primärer Amine.** Ebenso wie Ammoniak wirken auch Monomethyl- und Äthylamin auf den Bouveault-Wahl'schen Nitroester. Zur Darstellung der alkylierten Amide wurde 1 Teil Ester mit 3 bis $3^1/_2$ Teilen der 33prozentigen wässerigen Aminlösungen im geschlossenen Rohre durch 2 bis 3 Stunden auf 100° erhitzt. Im Vakuum eingedunstet, wurden die Alkylammoniumsalze der bezüglichen Amide als strahlig kristallinische, schwach gelblich gefärbte Massen erhalten, die sehr leicht in Wasser, leicht in Äthyl- und Methylalkohol, etwas weniger leicht in Aceton, schwer in kaltem Chloroform, Äther und Benzol löslich waren.

Die wiederholt aus Chloroform umkristallisierte Methylammoniumverbindung schmolz unscharf unter schwacher Zersetzung bei 120° und ergab, im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz belassen, bei der Analyse Zahlen, die dem Methylammonsalze des Nitroacetmethylamids entsprechen.

Es ergaben

0·1566 *g* 0·1837 *g* $CO_2$, 0·0897 *g* $H_2O$,
0·1558 *g* 38·9 $cm^3$ N bei 17·2° und 730 *mm*.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_4H_{11}O_3N_3$ |
|---|---|---|
| C ............ | 32·00 | 32·18 |
| H ............ | 6·37 | 7·43 |
| N ............ | 27·83 | 28·23 |

Aus den Alkylammoniumsalzen sind auf dem Umwege der Silbersalze die freien alkylierten Amide erhältlich. Die Methylverbindung erwies sich als identisch mit dem Derivat, welches ich durch alkalische Spaltung des symmetrischen Dimethylamids der Nitromalonsäure erhalten habe. Ich werde auf diese Verbindungen gelegentlich einer weiteren Mitteilung zurückkommen, die sich auch mit den Einwirkungsprodukten sekundärer Amine auf den Nitroester befassen wird.

## Alkylierung des Nitroacetamids.

An anderem Orte (Monatshefte für Chemie *25*, 733) wurden Beobachtungen mitgeteilt, die bei der Methylierung des Nitroacetamids durch Einwirkung von Jodmethyl auf seine Silberverbindung gemacht wurden. Zur Aufklärung der Konstitution des hiebei erhaltenen Methylderivates wurden dessen Reduktion und alkalische Spaltung beabsichtigt. Vor Ausführung dieser Versuche habe ich zunächst die Einwirkung anderer Alkyljodide verfolgt und dadurch in der Tat die Struktur der erhaltenen Alkylverbindungen einigermaßen sicher feststellen und für die Aufklärung des Alkylierungsprozesses selbst einige Anhaltspunkte gewinnen können.

**Einwirkung von Jodäthyl.** Unter Berücksichtigung des beobachteten Einflusses von Temperatur, Verdünnungsmittel und Isolierungsart sind bei der Alkylierung die besten Ausbeuten erhältlich auf folgende Weise: Die fein zerriebene Silberverbindung wird bei tiefer Temperatur (zirka 5°) in der fünffachen Menge reinsten Acetons (aus Bisulfit) unter Zusatz von etwas mehr als der berechneten Menge Jodäthyls (1·05 bis 1·1 Mol) konstant geschüttelt. Die Schütteldauer ist bei gleicher Intensität merklich abhängig von der angewandten Menge Jodäthyls und der Temperatur. Sie beträgt 20 bis 36 Stunden. Nach dieser Zeit ist das gesamte Silbersalz umgesetzt, denn es besteht dann — wie des öfteren konstatiert wurde — der ungelöste Anteil nur mehr aus Jodsilber. Von diesem wurde abgesaugt, einige Male mit Aceton gewaschen und die vereinigten Filtrate durch Destillation im guten Vakuum bei möglichst niederer Temperatur (Kühlung der Vorlage mit Kältemischung)

konzentriert, bis die Ausscheidung von Kristallen schon sehr reichlich geworden. Es ist zweckmäßig, in einem Zuge möglichst weit einzuengen, was bei Verwendung entsprechend weiter Kapillaren, die überdies am unteren Ende zur Vermeidung von Verlegung konisch erweitert sind, mit den gewöhnlichen Apparaten gelingt. Man bringt hierauf die Kristallisation im Destillationskolben durch kurzes, sehr mäßiges Erwärmen zur Lösung, entleert in ein geeignetes Kristallisationsgefäß und läßt im Kältegemisch kristallisieren. Nach etwa halbstündigem Stehen saugt man die aus feinen Nädelchen bestehende Kristallisation ab und wäscht mit einer geringen Menge gekühlten absoluten Alkohols nach. Es empfiehlt sich, Mutterlauge und Waschalkohol im Vakuum nochmals bis zur eben beginnenden Kristallisation weiter zu konzentrieren. Das erhaltene Produkt bildet gut ausgebildete weiße Nadeln, die sehr leicht in Methylalkohol, Essigäther und Aceton, etwas weniger leicht in Äthylalkohol, schwieriger in kaltem Wasser, noch schwerer in Benzol und Äther löslich sind. Aus allen Lösungsmitteln erhält man die Verbindung in der gleichen Kristallform. Von absolutem Alkohol bedarf sie bei 17° etwa 38, bei —5° etwa 120 Volumteile zur Lösung. Beim Erhitzen schmilzt sie unter Zersetzung bei 114°. Die trockene Substanz hat, ähnlich wie es für das Methylderivat beobachtet wurde, nur in etwas geringerem Maße die Eigenschaft, spurenweise verstäubt lebhaft zum Niesen zu reizen.

Die aus Aceton ein- (Substanz *a*), beziehungsweise zweimal (Substanz *b*) umkristallisierte Verbindung ergab, im Vakuum bis zu Konstanz des Gewichtes belassen, die auf ein Monoäthylderivat stimmenden Zahlen.

0·1996 *g* Substanz *a* lieferten 0·2599 *g* $CO_2$, 0·1015 *g* $H_2O$.
0·1832 *g* Substanz *a* lieferten 34·7 $cm^3$ N bei 13·8° und 722·5 *mm*.
0·1700 *g* Substanz *b* lieferten 0·2247 *g* $CO_2$, 0·0858 *g* $H_2O$.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_2H_3O_3N_2(C_2H_5)$ |
|---|---|---|---|
| | *a* | *b* | |
| C ..... | 35·51 | 36·06 | 36·06 |
| H ..... | 5·66 | 5·61 | 6·10 |
| N ..... | 21·24 | — | 21·25 |

Die Molekulargewichtsbestimmung der Substanz wurde nach der Siedemethode, und zwar in Aceton- und äthylalkoholischer Lösung durchgeführt. Es zeigten sich hiebei bemerkenswerte Abweichungen. Der Siedepunkt der betreffenden Lösungen steigt nämlich nach kurzer Siededauer zu einem Maximum an, um dann konstant zu sinken. Dieses Sinken findet in der Acetonlösung langsam, in der alkoholischen Lösung dagegen so rasch statt, daß sich das Maximum der Siedetemperatur kaum durch 1 bis $1^1/_2$ Minuten erhält. Ich gebe im folgenden die Resultate von je zwei Bestimmungen in Aceton und Alkohol.

Lösungen in Aceton.

| Nummer | *g* Substanz auf 100 *g* Lösungsmittel | Siededauer in Minuten | Siedepunktserhöhung | Berechnetes Molekulargewicht |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 2·47 | 4 | 0·257 | 161 |
| | | 5 | 0·258 | 160 |
| | | 7 | 0·258 | 160 |
| 2 | 4·12 | 4 | 0·146 | 170 |
| | | 5 | 0·152 | 168 |
| | | 17 | 0·137 | 174 |
| | | 20 | 0·131 | 177 |
| | | 29 | 0·113 | 186 |
| | | 43 | 0·095 | 195 |

Lösungen in Alkohol.

Bei beiden Beobachtungsreihen wurden nach 12 Minuten langem Sieden neue Substanzmengen zugegeben. Der Berechnung ist die zu dieser Zeit abgelesene Temperatur zu Grunde gelegt.

| Siede-dauer in Minuten | Nr. I | | | Nr. II | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | *g* Substanz auf 100 *g* Lösungs-mittel | Siede-punkts-erhöhung | Mole-kular-gewicht | *g* Substanz auf 100 *g* Lösungs-mittel | Siede-punkts-erhöhung | Mole-kular-gewicht |
| $2^1/_2$ | 1·88 | 0·097 | 223 | 2·20 | 0·118 | 214 |
| 4 | | 73 | 297 | | 0·110 | 230 |
| 6 | | 68 | 319 | | 0·078 | 324 |
| 10 | | 57 | 381 | | 0·077 | 328 |
| 12 | 1·89 | 55 | 395 | 2·62 | 0·067 | 377 |
| $14^1/_2$ ($2^1/_2$) | | 0·072 | 229 | | 0·129 | 234 |
| 16 (4) | | 53 | 311 | | 0·101 | 298 |
| 18 (6) | | 33 | 499 | | 0·066 | 460 |
| 22 (10) | | 23 | 716 | | | — |
| 24 (12) | | 20 | 823 | | 0·021 | 1440 |

Das nach der Formel $C_2H_3O_2N_2(C_2H_5)$ berechnete Molekulargewicht beträgt 132·1.

Der kleinste Wert aus den Bestimmungen in Aceton ist somit um zirka 25%, in Alkohol um fast 70% größer als der berechnete. Die Bestimmungen in Aceton weisen mit genügender Sicherheit auf das einfache Molekulargewicht hin. Das Ansteigen der Werte auf das mehr als Achtfache des normalen kann natürlich nicht durch eine Polymerisation des Körpers bedingt sein, vielmehr muß auf Zersetzung unter allmählicher Bildung eines flüchtigen Stoffes geschlossen werden, dessen Löslichkeitsbeziehungen im Dampfzustande zu Alkohol derartige sind, daß eine Erhöhung des Dampfdruckes der Lösung eintritt. Analoge Zersetzungserscheinungen wurden wohl bei den höheren Alkylderivaten, jedoch nicht bei dem Methylderivat beobachtet. Auf den Chemismus des Vorganges wird im folgenden eingegangen werden.

---

Die Ausbeute an Äthylderivat konnte auch bei sorgfältiger Beobachtung der günstigsten Darstellungsbedingungen nicht über 30% der berechneten Menge gebracht werden. Selbst

unter Berücksichtigung des in den Mutterlaugen verbleibenden Anteiles dürfte sie kaum mehr als 33 bis 35% betragen. Da nun, wie erwähnt, die Umsetzung der Ag-Verbindung mit dem Jodalkyl nach entsprechend langem Schütteln eine vollständige war, so mußten bei der Alkylierung noch andere Produkte gebildet worden sein. Trotz vielfacher Bemühung war es bisher noch nicht möglich gewesen, alle Reaktionsprodukte zu fassen: ihre Isolierung scheiterte zum Teil an ihrer außerordentlichen Zersetzlichkeit. Nur eines der weiteren Reaktionsprodukte ließ sich noch abtrennen, und zwar dadurch, daß die letzten Mutterlaugen vom Äthylderivat im Vakuum bei möglichst tiefer Temperatur (ohne jede Erwärmung) so weit als nur angängig eingeengt wurden. Der hiebei erhaltene Kristallbrei wurde in der Kältemischung weiter abgekühlt, möglichst rasch abgesaugt und mit gekühltem Alkohol gewaschen. Es zeigte sich, daß man den gleichen Körper aus der Mutterlauge durch fraktionierte Fällung mit Ligroin erhält.

Er wies nach mehrfachem Umkristallisieren aus Alkohol einen Zersetzungspunkt von 98° auf, reagierte in wässeriger Lösung schwach sauer und war seiner Zusammensetzung und allen seinen Eigenschaften nach identisch mit Nitroacetamid. In Alkohol gelöst, fiel auf Zusatz von $NH_3$ das charakteristische, bei 149° sich zersetzende Ammoniumsalz aus, das, in wässeriger Lösung mit Silbernitrat gefällt, eine in mikroskopischen Drusen kristallisierende Silberverbindung ergab, welche die Zusammensetzung des Nitroacetamidsilbers aufwies. In wässeriger Lösung mit Br hehandelt, wurde aus dem freien Körper und seinem Ammoniumsalze das charakteristische Dibromid erhalten. Es ergaben von der im Vakuum gewichtskonstanten Substanz

0·2154 *g* 0·1788 *g* $CO_2$, 0·0661 *g* $H_2O$.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_2H_4N_2O_3$ |
|---|---|---|
| C ........... | 22·64 | 23·07 |
| H ........... | 3·41 | 3·88 |

Vom trockenen Silbersalze lieferten

0·2351 *g* 0·15915 *g* AgCl,
0·1934 *g* 23·5 $cm^3$ N bei 18·1° und 725·3 *mm*.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_2H_3N_2O_3Ag$ |
|---|---|---|
| Ag ........... | 50·95 | 51·14 |
| N ............ | 13·41 | 13·30 |

Die Ausbeute beträgt etwa 27%, bezogen auf das in der Silberverbindung enthaltene Nitroacetamid.

Aus den letzten Mutterlaugen ist durch Fällung mit Ligroin oder durch freiwillige Verdunstung im Vakuum über Schwefelsäure und Kali ein gelblicher, sirupöser Körper erhältlich, der bisher noch nicht in analysierbare Form gebracht werden konnte. Er ist äußerst unbeständig und zersetzte sich des öfteren spontan unter lebhafter Gasentwicklung und Verkohlung. Versucht man den sirupösen Rückstand durch Belassen im Vakuum in fester Form zu bekommen, so tritt zwar allmähliches Erstarren ein, aber selbst bei tiefer Temperatur findet bald Zersetzung unter Aufblähen der Masse und Schaumbildung statt. Die in dieser Weise erhaltenen Zersetzungsprodukte wurden reserviert, da vielleicht ihre Untersuchung einen Rückschluß auf die Zusammensetzung des labilen Derivates gestatten wird.

Es wurde auch versucht, durch Anwendung eines leichtflüchtigen Verdünnungsmittels (Äther) bei der Alkylierung diesen zersetzlichen Körper zu fassen. Es zeigte sich jedoch, daß unter diesen Bedingungen die Umsetzung so träge verläuft, daß schon infolge der dadurch nötigen längeren Schütteldauer Zersetzung eintritt.

Auf den Reaktionsverlauf der Alkylierung scheint übrigens das Verdünnungsmittel (es kamen Äther, Methyläthylalkohol und Aceton zur Anwendung) ohne Einfluß zu sein.

**Einwirkung höherer Alkyljodide.** Das abweichende Verhalten des Äthylderivates bei der Molekulargewichtsbestimmung sowie die eventuelle Möglichkeit, bei Einführung anderer

Alkyle in das Nitroacetamid das labile Reaktionsprodukt zu fassen, gab Veranlassung, auch noch die Einwirkung von Propyl- und *i*-Amyljodid zu untersuchen. Die Umsetzungen wurden in absolut methylalkoholischer Lösung sonst unter den für das Äthylderivat ermittelten Bedingungen vorgenommen; das Gleiche gilt betreffs Isolierung der Reaktionsprodukte.

Die erhaltenen Alkylderivate erwiesen sich in ihren Löslichkeitseigenschaften und Zersetzungsreaktionen durchaus ähnlich dem Äthylkörper. Für die Isolierung der labilen Derivate bot aber die Alkylierung mit den höheren Aklyljodiden, die der Äthylierung ähnlich verläuft, leider keine Vorteile.

**Propylderivat.** Die Ausbeute an demselben betrug 32% der theoretischen. Es bildet weiße Nadeln, die leicht in Aceton und Äthylalkohol, etwas weniger leicht in Methylalkohol und Chloroform, schwierig in kaltem Wasser und Äther, sehr schwierig in Benzol, unlöslich in Ligroin sind. Aus sämtlichen Lösungsmitteln kristallisiert die Verbindung in weißen, gut entwickelten Nadeln aus. Ihr Zersetzungspunkt lag nach zweimaligem Umkristallisieren aus heißem Äther bei 107°. Von der im Vakuum gewichtskonstanten Substanz ergaben

0·1663 *g* 0·2509 *g* $CO_2$, 0·0988 *g* $H_2O$,
0·1677 *g* 29·8 *cm*³ N bei 17·2° und 726·1 *mm*.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_2H_3O_3N_2 . C_3H_7$ |
|---|---|---|
| C | 41·16 | 41·06 |
| H | 6·60 | 6·90 |
| N | 19·71 | 19·22 |

***i*-Amylderivat.** Dasselbe wurde in einer Ausbeute von zirka 28% der theoretischen erhalten. Es bildet weiße, fettglänzende Schuppen, welchen auch nach wiederholtem Umkristallisieren ein schwacher, fuselartiger Geruch anhaftet. Die Verbindung ist leicht in Aceton, Methyl-, Äthylalkohol und Chloroform, ziemlich leicht in heißem Äther und Benzol, auch etwas in heißem Ligroin löslich. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äther schmolz es unter schwacher Zersetzung bei 100 bis 101°.

Es ergaben von der im Vakuum gewichtskonstant gewordenen Substanz

0·1493 *g* 0·2639 *g* $CO_2$, 0·1005 *g* $H_2O$,
0·1422 *g* 20·1 $cm^3$ N bei 19·7° und 731·1 *mm*.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_2H_3O_3N_2.C_5H_{11}$ |
|---|---|---|
| C ........ | 48·22 | 48·23 |
| H ........ | 7·48 | 8·10 |
| N ........ | 15·96 | 16·12 |

## Spaltung der Alkylderivate unter Oximbildung.

Hält man eine konzentrierte Auflösung von Äthylnitroacetamid in Wasser, Alkohol, Aceton oder einem andern indifferenten Lösungsmittel längere Zeit auf höhere Temperatur, so macht sich ein scharfer, stechender Geruch nach Aldehyd bemerkbar. Nach genügend langem Erhitzen kristallisiert nicht mehr der ursprüngliche Körper aus und es erweist sich sodann die Gewichtsmenge des fixen Abdampfungsrückstandes als wesentlich geringer wie die in Anwendung gekommene Äthermenge. Analog verhält sich das Propyl- und Amyl-, jedoch nicht das Methylderivat. Um die nötige Zersetzungsdauer zu bestimmen, wurden nach verschieden langer Einwirkung siedenden Alkohols Rückstandsbestimmungen ausgeführt, wobei sich nach zirka $1^1/_2$ stündiger keine weitere Gewichtsabnahme zeigte. Zum Nachweise der vermuteten Aldehydbildung wurde die Erhitzung im Wasserbad am Rückflußkühler vorgenommen und schließlich in Fraktionen abdestilliert. Beim Äthyl-, Propyl- und Amylderivat zeigten die Destillate sehr kräftig die Aldehydreaktionen,[1] während diese beim Methylprodukt nur schwach auftraten. Dagegen war im letzteren Fall ein ziemlich starker, an Salpetersäureester erinnernder Geruch

---

[1] Ich beschränkte mich hiebei vorläufig auf die Reaktionen mit fuchsinschwefeliger Säure und mit ammoniakalischer Silberlösung. Anläßlich weiterer Untersuchungen mit größeren Substanzmengen soll übrigens der Aldehydnachweis noch in strengerer Form erbracht werden.

wahrzunehmen, der beim Äthylprodukt erst nach sehr langem Kochen bemerkt wurde.

Aus dem Abdampfungsrückstande ließen sich in angenähert gleicher Menge zwei isomere Körper von der Zusammensetzung $C_2H_4N_2O_2$ isolieren, die somit um ein Atom Sauerstoff weniger enthalten als Nitroacetamid. Außer diesen beiden Derivaten und den entsprechenden Aldehyden waren keine weiteren Zersetzungsprodukte auffindbar. In Übereinstimmung damit zeigte sich die Gesamtmenge des fixen Rückstandes, die beim Äthyl-, Propyl- und Amyl-, jedoch nicht beim Methylderivat in guter Annäherung der theoretischen Menge entsprach, die sich aus der Gleichung

$$C_2H_3N_2O_3 . C_nH_{2n+1} = C_2H_4N_2O_2 + C_nH_{2n}O$$

ergibt.

| Alkylderivat | Rückstand % | |
|---|---|---|
| | gefunden | berechnet |
| Äthyl ......... | 68 | 66·7 |
| Propyl ........ | 62 | 60·3 |
| *i*-Amyl ........ | 52 | 50·6 |
| Methyl ........ | 95 | 77·2 |

**Trennung der Isomeren.** Die Trennung dieser beiden bei der Autoreduktion entstehenden Verbindungen, in welchen, wie unten gezeigt wird, die beiden Oxime des Acetamids vorliegen, gelang in der Weise, daß das Gemenge zunächst wiederholt mit kleinen Mengen Essigäther ausgekocht wurde, wobei ein besonders schwer löslicher Anteil ungelöst zurückbleibt. Durch wiederholte Behandlung der sich aus den Lösungen abscheidenden Kristallisationen in gleicher Weise gelingt es noch, eine weitere Menge desselben Körpers abzutrennen. Zu seiner Reinigung wird er am besten aus einer großen Menge Essigäther umkristallisiert, aus dem er sich in rein weißen, warzenförmigen Drusen abscheidet. Die Mutterlaugen hinterlassen beim Verdunsten das zweite Isomere, das durch wiederholtes Umkristallisieren aus wenig Essigester in fast weißen, nadelförmigen Kristallen erhalten wurde. Bei Verarbeitung

großer Mengen empfiehlt es sich, als Vortrennung den Abdampfungsrückstand aus wenig siedendem absoluten Alkohol umzukristallisieren, in dem der in Essigester schwer lösliche Anteil gleichfalls schwer löslich ist.

Im folgenden wird das in Essigester leicht lösliche Isomere als α-, das andere als β-Oxim angesprochen.

## α-Oxim.

Dasselbe ist in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol ziemlich leicht, etwas schwieriger in Essigäther und Aceton, noch schwieriger in Äther, Chloroform und Benzol löslich. Es ist am besten aus Essigester oder Aceton umzukristallisieren und bildet fast weiße Nädelchen oder Drusen von solchen. Beim Erhitzen tritt bei 129° Zersetzung unter Gasentwicklung und Dunkelfärbung ein. Von der im Vakuum bis zum konstanten Gewichte getrockneten Probe ergaben

0·1463 *g* 0·1481 *g* $CO_2$ und 0·0569 *g* $H_2O$,
0·1318 *g* 37·5 $cm^3$ N bei 13·1° und 715 *mm*.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_2H_4N_2O_2$ |
|---|---|---|
| C | 27·62 | 27·27 |
| H | 4·32 | 4·57 |
| N | 31·65 | 31·87 |

Die wässerige Lösung des Körpers reagiert schwach sauer und gibt in einigermaßen konzentriertem Zustand auf Zusatz von Silbernitrat eine sehr charakteristische, in weißen, feinen, dichten Nadeldrusen sich abscheidende Verbindung, welche jedoch kein Salz des Oxims, sondern eine Doppelverbindung desselben mit Silbernitrat bildet. Von der im Vakuum gewichtskonstanten Substanz ergaben

0·1725 *g* 0·0711 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $2\,C_2H_4N_2O_2 . AgNO_3$ |
|---|---|---|
| Ag | 31·02 | 31·18 |

Um zu echten Salzen zu gelangen, ist es nötig, der wässerigen Lösung die äquivalente Menge Alkali oder Ammoniak zuzusetzen.[1] Die Alkalisalze erhält man am besten durch Zusatz der berechneten Menge Alkoholats zur absoluten Alkohollösung in Form feiner, weißer, kristallinischer Niederschläge. Das Silbersalz erhält man auf Zufügen der berechneten Menge Alkalis zur mit Silbernitrat versetzten Lösung oder auch in umgekehrter Reihenfolge als anfänglich schwach gelblicher, amorpher Niederschlag, der bald unter Bildung mikroskopisch dichter kleiner Nadeldrusen seine Farbe in Hellgrau verändert. Im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, ergaben, sehr vorsichtig erhitzt und geglüht,

0·1985 *g* 0·1095 *g* Ag.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_2H_3N_2O_2Ag$ |
|---|---|---|
| Ag ......... | 55·17 | 55·34 |

Die Molekulargewichtsbestimmung des freien Oxims wurde nach der Siedemethode in absolutem Alkohol ausgeführt, wobei die Siedetemperatur sich rasch einstellte und auch bei längerem Erhitzen konstant blieb.

Es ergaben bei einer Lösung von

| *g* in 100 *g* Alkohol | Siedepunkts-erhöhung | Berechnetes Molekular-gewicht |
|---|---|---|
| 2·200 | 0·253° | 100·1 |
| 4·383 | 0·511° | 98·6 |
| | theoret. | 88·1 |

somit die dem einfachen Molekül $C_2H_4N_2O_2$ entsprechenden Zahlen. Daß wir es in dieser einbasischen Säure mit einem der

[1] Es sei auch erwähnt, daß weder die Lösungen des freien α- und β-Oximes noch deren Alkalisalze die für gewisse Isonitrosoverbindungen charakteristische Blaufärbung mit Ferrosalzen liefern (vergl. Monatshefte für Chemie *25*, p. 82 und 100).

noch unbekannten Oxime des Acetamids zu tun haben, war sowohl aus dessen Spaltungsreaktionen mit verdünnten Säuren, Alkalien und konzentrierter Salzsäure als auch nach seiner Synthese aus *i*-Nitrosoessigester zu folgern.

**Spaltung durch verdünnte Säuren.** Bei andauerndem Erhitzen der Verbindung mit verdünnten Säuren wird das eine der beiden Stickstoffatome verhältnismäßig rasch als Ammoniak, das zweite allmählich als Cyanwasserstoff abgetrennt, was in voller Übereinstimmung mit der angenommenen Oximstruktur steht:

$$\begin{matrix} CONH_2 \\ | \\ HC{=}NOH \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} COOH \\ | \\ HC{=}N\vdots OH \end{matrix} + NH_3 = H_2O + CO_2 + HCN + NH_3.$$

Zur messenden Verfolgung der Spaltung wurde 1 Mol in 50 *l* Wasser gelöst und unter Zusetzen von $^{50}/_2$ Mol $H_2SO_4$ im Dampfstrome destilliert. Es wurde hiebei *a)* die Menge sich abspaltenden Cyanwasserstoffes durch Titration mit Silber, *b)* der verseifte Amidstickstoff nach verschieden langer Einwirkungsdauer bestimmt; endlich wurde *c)* der Einfluß verschiedener Säuremengen bei gleicher Einwirkungsdauer (15′) beobachtet.

*a)*

| Destillationsdauer in Minuten | Abgesp. CNH 1 Mol = 100 |
|---|---|
| 5 | 1 |
| 12 | 6 |
| 22 | 10 |
| 37 | 17 |
| 60 | 27 |
| 109 | 44 |
| 177 | 61 |

*b)*

| Dauer in Minuten | Abgesp. $NH_3$ 1 Mol. = 100 |
|---|---|
| 5 | 86·2 |
| 15 | 93·0 |
| 180 | 99·0 |

*c)*

| Normalität der Säure | Abgesp. $NH_3$ 1 Mol. = 100 |
|---|---|
| 5 | 26·2 |
| 10 | 65·0 |
| 50 | 93·0 |

**Spaltung durch verdünnte Alkalien.** Die verseifende Wirkung derselben wurde hier um vieles träger gefunden als die der Säuren. Es wurde die Abhängigkeit der Ammoniakabspaltung von der Einwirkungsdauer verfolgt, indem 1 Mol, in 66 *l* Wasser gelöst, mit 80 Mol KOH der Dampfstromdestillation unterworfen wurde. Hiebei zeigte es sich, wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist, daß ungefähr 75% des Amidstickstoffes verhältnismäßig rasch, der übrige Teil sehr langsam abgespalten wird. Bei langer Einwirkungsdauer wird aber sogar mehr als die 1 Atom N entsprechende Menge $NH_3$ abgespalten (Verseifung sich allmählich bildenden Cyanwasserstoffes).

| Destillations-dauer in Minuten | Abgesp. N | Destillations-dauer in Minuten | Abgesp. N |
|---|---|---|---|
| 3 | 13·8 | 33 | 78·1 |
| 6 | 28·0 | 56 | 84·4 |
| 9 | 40·4 | 100 | 91·8 |
| 15 | 57·6 | 150 | 95·2 |
| 23 | 70·4 | 236 | 112·6 |

**Spaltung durch konzentrierte Salzsäure.** Es wurde 1 Teil der fraglichen Verbindung mit 10 Teilen konzentrierter HCl im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt. Beim Öffnen desselben tritt unter starkem Drucke Kohlendioxyd aus. Der Rohrinhalt

destilliert, liefert ein Destillat, welches auf Silbernitrat eine schwach reduzierende Wirkung äußerte, und einen Rückstand, dem nach dem völligen Austrocknen durch absoluten Alkohol ein löslicher Anteil entzogen werden konnte. Dieser blieb nach dem Verdunsten des Alkohols als weiße, hygroskopische, blätterig-kristallinische Masse zurück, welche Fehling'sche Lösung schon in der Kälte reduzierte und durch Umsetzung mit Benzophenon in das Benzophenoxim als Hydroxylamin identifiziert wurde. Die Spaltung, welche nach der Gleichung

$$\begin{array}{l} CONH_2 \\ | \\ HC{=}NOH \end{array} + 2\,H_2O = CO_2 + NH_3 + NH_2(OH) + HCOH$$

vor sich geht, beweist somit gleichfalls die Oximnatur der vorliegenden Verbindung.

**Synthese aus *i*-Nitrosoessigester.** Als Ausgangsmaterial wurde der nach Bouveault und Wahl[1] aus Acetessigester und Nitrosylschwefelsäure dargestellte Ester benützt. Das einmal im Vakuum fraktionierte Präparat erwies sich bereits als genügend rein. Der Ester ließ sich durch die $1^1/_2$ stündige Einwirkung von 5 bis 6 Volumina absolut alkoholischen Ammoniaks auf 1 Teil Ester bei 65 bis 70° im geschlossenen Rohre glatt in das Amid überführen. Zu seiner Isolierung dampft man die rot gefärbte Reaktionsflüssigkeit (auch der Rohester nahm für sich beim Stehen eine rotbraune Färbung an) auf ein geringes Volumen ein, fällt rötliche Schmieren durch etwas Äther aus und konzentriert das Filtrat bis zur beginnenden Kristallisation. Das Amid scheidet sich in gut gebildeten Nadeldrusen ab, die durch ein- bis zweimaliges Umkristallisieren aus kochendem Essigäther rein weiß zu erhalten sind.

Von der im Vakuum bis zum konstanten Gewichte belassenen Probe ergaben

0·1760 *g* 0·1779 *g* $CO_2$ und 0·0642 *g* $H_2O$,
0·1615 *g* 46·2 $cm^3$ N bei 17·3° und 729·8 *mm*.

---

[1] Bull. Soc. Chim., *31*, 675.



In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_2H_4N_2O_2$ |
|---|---|---|
| C | 27·57 | 27·27 |
| H | 4·06 | 4·57 |
| N | 31·89 | 31·87 |

Diese Verbindung erwies sich hinsichtlich ihres Zersetzungspunktes (130°), ihrer Löslichkeitseigenschaften, der charakteristischen Doppelverbindung mit $AgNO_3$, ihres Silbersalzes, sowie dessen Umsetzung mit Alkyljodiden als vollkommen identisch mit dem vorbeschriebenen α-Oxim.

Außer diesem einen Amid konnte auch bei modifizierter Einwirkung von $NH_3$ auf den *i*-Nitrosoessigester, von rötlichen Schmieren abgesehen, kein weiteres Reaktionsprodukt, insbesondere nicht das zweite isomere Oxim erhalten werden. Die Untersuchung dieser Frage war im Hinblick auf die Identifizierung des zweiten Oxims, welches bei der intramolekularen Reduktion von *i*-Nitroacetamidäthern isoliert wurde, von großem Interesse. Da Bouveault und Wahl in ihrem *i*-Nitrosoester ursprünglich ein Gemenge der beiden Isomeren vermuteten, so war es ja nicht ausgeschlossen, daß aus den Estern auch beide Amide erhältlich wären. Nun habe ich aber bei der Untersuchung des β-Oxims gefunden, daß dieses in ammoniakalischer Lösung eine Isomerisierung in das stabilere α-Oxim erfährt. Wenn somit in einem nach Bouveault-Wahl oder sonstwie dargestellten *i*-Nitrosoester das zweite Isomere auch wirklich enthalten wäre, so würde aus ihm dennoch kaum das β-Oxim des Acetamids erhältlich sein. Zu diesem könnte man daher auf synthetischem Wege — von Spaltungen abgesehen — vielleicht nur durch Einwirkung von Hydroxylamin auf das Amid der Glyoxylsäure gelangen.

## Alkylderivate des α-Oximes.

Diese wurden nicht bloß zur Charakterisierung des Oxims, sondern auch hinsichtlich der Erklärung des Alkylierungsvorganges des *i*-Nitroacetamids (vergl. p. 1058 der Abhandlung, Fall I) dargestellt. Sie waren leicht zu gewinnen durch Schütteln des Silbersalzes des Oxims mit etwas mehr

als der berechneten Menge Jodalkyls in absolut-methyl- oder äthylalkoholischer Lösung. Die durch Eindunsten der alkoholischen Lösungen gewonnenen Rohprodukte waren nach mehrmaligem Umkristallisieren aus 50prozentigem Alkohol, aus heißem Äther oder Benzol vollkommen rein zu erhalten. Sie bilden recht beständige, ohne Zersetzung schmelzende, farblose, gut kristallisierende Verbindungen. Das Methyl-, Äthyl- und Propylderivat kristallisiert aus fast allen Lösungsmitteln in glänzenden Nadeln, das Amylderivat meist in fettig glänzenden Schuppen aus.

In ihrer Löslichkeit und ihrem Schmelzpunkte zeigen sie mit der Vergrößerung der Alkylgruppe korrespondierende Änderungen. Die Löslichkeit in Wasser nimmt vom Methyl- zum Amylderivat stark ab, in Essigäther, Äthylalkohol, Chloroform, Äther und Benzol zu. Aceton und Methylalkohol bilden für alle ein sehr gutes Lösungsmittel. In Ligroin sind die ersten Glieder nicht, das Amylderivat in der Wärme ziemlich merklich löslich. Die Schmelzpunkte nehmen vom Methyl- zum Amylprodukte ab.

Die folgenden Analysen sind mit den zweimal umkristallisierten, im Vakuum bis zum konstanten Gewichte belassenen Präparaten, deren Schmelzpunkt unten beigefügt ist, ausgeführt. Wie aus den Zahlen ersichtlich, entsprechen die gefundenen Werte durchaus den für Monoalkylderivate des Acetamidoxims berechneten.

Methyläther. Schmelzpunkt 137·5 bis 138·5°.

Es ergaben

0·1914 *g* 0·2524 *g* $CO_2$, 0·1012 *g* $H_2O$,
0·1920 *g* 47·8 *cm*³ N bei 17·7° und 721·4 *mm*.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_2H_3O_2N_2(CH_3)$ |
|---|---|---|
| C | 35·96 | 35·25 |
| H | 5·88 | 5·93 |
| N | 27·36 | 27·49 |

Äthyläther. Schmelzpunkt 125 bis 125·5°.

Es ergaben

0·1474 *g* 0·2247 *g* $CO_2$, 0·0864 *g* $H_2O$,
0·1038 *g* 42·7 *cm*³ N bei 18·2° und 721·4 *mm*.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_2H_3O_2N_2(C_2H_5)$ |
|---|---|---|
| C........ | 41·51 | 41·33 |
| H........ | 6·51 | 6·95 |
| N........ | 24·13 | 24·18 |

Propyläther. Schmelzpunkt 99·5°.

Es ergaben

0·1805 *g* 0·3022 *g* $CO_2$, 0·1199 *g* $H_2O$,
0·1971 *g* 38·9 *cm*³ N bei 19·4° und 721·6 *mm*.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_2H_3O_2N_2(C_3H_7)$ |
|---|---|---|
| C........ | 45·67 | 46·10 |
| H........ | 7·38 | 7·75 |
| N........ | 21·53 | 21·58 |

Amyläther. Schmelzpunkt 96°.

Es ergaben

0·1681 *g* 0·3287 *g* $CO_2$, 0·1262 *g* $H_2O$,
0·2241 *g* 47·6 *cm*³ N bei 19·4° und 725·0 *mm*.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_2H_3O_2N_2(C_5H_{11})$ |
|---|---|---|
| C........ | 53·33 | 53·11 |
| H........ | 8·35 | 8·92 |
| N........ | 18·39 | 17·75 |

**Spaltung durch verdünnte Säuren und Alkalien.** Wie ich anläßlich früherer Untersuchungen[1] gefunden habe, zeigen gewisse α-Oximidosäureamide die Eigentümlichkeit, daß durch den Antritt von Alkyl an die Oximdogruppen die Verseifungs-

[1] Vergl. Monatshefte für Chemie, Bd. 25, p. 61.

geschwindigkeit des Amidstickstoffes ganz bedeutend erhöht wird. Ich habe zur Orientierung über das darauf bezügliche Verhalten des Oximidoessigsäureamids die Verseifung der vorbeschriebenen Alkyläther in der Weise geprüft, daß ich 1 Mol, in 66 *l* $H_2O$ gelöst, unter Zusatz von 80 Mol KOH der Destillation im Dampfstrom unterworfen und die abgespaltene $NH_3$-Menge im Destillat periodisch titriert habe. Zum Vergleiche sind in Tabelle *a* auch die Werte des nicht alkylierten α-Oximes aufgenommen. Es wurde auch die Menge Ammoniak ermittelt, die bei der Einwirkung stark verdünnter Säure auf die gleichen Verbindungen innerhalb einer gewissen Zeit abgespalten wird und zu dem Zwecke je 1 Mol, gelöst in 50 *l* Wasser, unter Zusatz von $^5/_2$ Mol $H_2SO_4$ durch 15 Minuten im Dampfstrom erhitzt und das während dieser Zeit abgespaltene $NH_3$ bestimmt. Tabelle *b* enthält die bezüglichen Werte, in beiden Tabellen sind die Zahlen bezogen auf 1 Atom N = 100.

Tabelle *a*.

| Destillations-dauer in Min. | Methyl | Äthyl | Propyl | Amyl | Freies Oxim |
|---|---|---|---|---|---|
| 3 | 3·1 | 4·8 | 4·6 | 4·0 | 13·8 |
| 6 | 4·3 | 5·7 | 7·1 | 5·8 | 28·0 |
| 9 | 5·8 | 7·0 | 8·4 | 7·8 | 40·4 |
| 15 | 8·1 | 9·0 | 10·9 | 10·4 | 67·6 |
| 23 | 11·4 | 11·8 | 13·9 | 13·6 | 70·4 |
| 33 | 14·9 | 15·3 | 17·5 | 17·7 | 78·1 |
| 53 | 23·0 | 22·5 | 24·8 | 25·2 | 83·9 |
| 78 | 32·2 | 32·2 | — | 34·0 | 88·2 |
| 125 | — | — | — | 49·1 | 95·7 |
| 200 | — | — | — | 70·5 | 107·0 |
| 300 | — | — | — | 93·0 | — |
| 400 | — | — | — | 113·3 | — |

Tabelle *b*.

| Derivat | Abgesp. N |
|---|---|
| Methyl ........ | 16·6 |
| Äthyl ......... | 19·3 |
| Propyl ........ | 19·2 |
| Amyl ......... | 17·0 |
| Freies Oxim ... | 26·2 |

Hieraus ist die eigentümliche Tatsache ersichtlich, daß sich die Alkyläther sowohl bei saurer wie namentlich bei alkalischer Verseifung des Amidstickstoffes viel widerstandsfähiger zeigen als das freie Oxim. Diese große Resistenz ist jedoch möglicherweise gar nicht den Äthern, sondern Umlagerungs- oder Spaltungsderivaten eigentümlich, die unter dem Einflusse des Alkalis aus ihnen gebildet werden. Nur so dürften sich die fast völlig übereinstimmenden Verseifungswerte erklären, die sämtliche Äther bei der alkalischen Spaltung liefern, während sonst stets ein sekundärer Einfluß der Alkylgröße auf die Verseifungsgeschwindigkeit des Amidstickstoffes deutlich zu konstatieren war.

Die Annahme einer bloß sterischen Umlagerung, welche unter der Einwirkung des Verseifungsmittels, beziehungsweise durch die Alkylierung selbst verursacht würde, scheint zur Erklärung der beobachteten Tatsachen nicht hinzureichen. Durch eingehende präparative Verfolgung der alkalischen und sauren Spaltung vorbeschriebener Äther werde ich versuchen, diese Frage aufzuklären. Es soll außerdem der Verlauf der Alkylierung bei Anwendung anderer Alkylierungsmethoden studiert werden, um hiedurch vielleicht zu isomeren Äthern zu gelangen; ebenso ist die Untersuchung der homologen Oxime und der in den Amidogruppen alkylierten Verbindungen beabsichtigt.

## β-Oxim.

Das β-Oxim ist in allen Lösungsmitteln erheblich schwieriger löslich als die α-Verbindung. Am besten ist es in Wasser und Methylalkohol, weniger leicht in Äthylalkohol, in den andern Lösungsmitteln ist es sehr schwer oder unlöslich. Aus den verschiedenen Lösungsmitteln kristallisiert es vornehmlich in dichten halbkugelförmigen Drusen aus. Beim Erhitzen schmilzt es bei 119 bis 120° unter starker Bräunung und Zersetzung. Der Zersetzungspunkt ist jedoch merklich von der Art des Erhitzens abhängig. Von der im Vakuum bis zum konstanten Gewichte belassenen Substanz ergaben:

0·1545 *g* 0·1570 *g* $CO_2$, 0·0578 *g* $H_2O$,
0·1608 *g* 46·3 $cm^3$ N bei 17·5° und 726·8 *mm*.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_2H_4N_2O_2$ |
|---|---|---|
| C ............ | 27·70 | 27·27 |
| H ............ | 4·16 | 4·57 |
| N ............ | 32·22 | 31·87 |

Außer durch seine Löslichkeitseigenschaften unterscheidet sich das β-Oxim von der α-Verbindung in sehr charakteristischer Weise dadurch, daß es auch in möglichst konzentrierten wässerigen Lösungen mit Silbernitrat keine schwerer lösliche Doppelverbindung liefert. Es hat im Gegenteile den Anschein, als ob seine eigene Löslichkeit in Wasser durch die Gegenwart von Silbernitrat erhöht würde. Auch in ihren Silbersalzen unterscheiden sie sich wesentlich: Das α-Oxim bildet ein nach kurzer Zeit kristallinisch werdendes weißes Salz, das β-Oxim dagegen ein amorphes, ausgesprochen gelbes.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode in absolutem Alkohol ausgeführt, führte zu dem einfachen Molekulargewichte. Die Siedetemperatur der Lösungen blieb auch während eines langen Zeitraumes völlig konstant. Es ergaben

| *g* in 100 *g* Alkohol | Siedepunkts-erhöhung | Berechnetes Molekular-gewicht |
|---|---|---|
| 3·012 | 0·377 | 92·0 |
| 5·652 | 0·712 | 91·3 |
| | theor.... | 88·1 |

Der Nachweis von Amidstickstoff wurde durch die Verseifung mit verdünnter Kalilauge und durch die Bildung von Ammonchlorid bei der Spaltung mit konzentrierter Salzsäure geliefert. Die kalische Spaltung wurde in derselben Weise wie beim α-Oxim in ihrer Abhängigkeit von der Zeit untersucht und dabei die in der folgenden Tabelle enthaltenen Werte gefunden, denen vergleichshalber auch die der α-Verbindung beigefügt sind. Die Zahlen beziehen sich auf 1 Atom N = 100.

| Destillationsdauer in Minuten | α-Oxim | β-Oxim | Destillationsdauer in Minuten | α-Oxim | β-Oxim |
|---|---|---|---|---|---|
| 3 | 13·8 | 17·7 | 56 | 84·4 | 69·5 |
| 6 | 28·0 | 34·3 | 100 | 91·8 | 79·5 |
| 9 | 40·4 | 43·8 | 150 | 95·2 | 90·0 |
| 15 | 57·6 | 52·8 | 236 | 112·6 | 106·8 |
| 23 | 70·4 | 58·3 | 305 | — | 118·1 |
| 33 | 78·1 | 62·6 | | | |

**Oximstruktur.** Für den Nachweis der Struktur des β-Isomeren war allerdings aus den p. 1042 angeführten Gründen der synthetische Weg nahezu ausgeschlossen. Es konnte jedoch durch die Aufspaltung mit konzentrierter Salzsäure, die in der ganz gleichen Weise und mit dem gleichen Ergebnisse wie für das α-Oxim durchgeführt wurde, der Oximcharakter wahrscheinlich gemacht werden, wie ja auch die leichte Umlagerung in die stabile α-Form, welche auf zweifache Weise möglich war, so wie das ganz gleiche Verhalten beider Isomeren bei der Oxydation eine gewisse Gewähr für unsere Annahme bildet. Die Möglichkeit einer rein strukturellen Isomerie ist jedoch insbesondere in Hinblick auf das abweichende Verhalten des β-Oxims bei der Salzbildung nicht ganz abzuweisen und es muß daher die endgültige Erledigung dieser Frage noch weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Eine besondere Eigentümlichkeit zeigt das β-Oxim hinsichtlich der

**Salzbildung.** Alkali und Silbersalz des α-Oxims sind farblos. Setzt man aber zu einer wässerigen Lösung der β-Verbindung auch nur geringe Mengen Alkali zu, so tritt sofort Gelbfärbung auf und bei Zugabe von Silbernitrat fällt eine gelbe explosible Silberverbindung aus. Aber nicht bloß in der Farbe der Salze, sondern auch in der Basizität unterscheiden sich die beiden Isomeren. Die bezügliche Bestimmung wurde an der Silberverbindung vorgenommen. Es zeigte sich, daß, wie immer man auch die Fällung vornimmt, stets ein und das-

selbe Silbersalz gebildet wird, in dem auf 1 Atom N 1 Atom Ag, somit die doppelte Menge kommt wie beim α-Oxim. Es wurden folgende Fällungen durchgeführt:

Fällung I: β-Oxim versetzt mit 0·85 Mol KOH, gefällt mit 1 Mol $AgNO_3$.
» II: β-Oxim versetzt mit 1 Mol $AgNO_3$ und in zwei Fraktionen mit je $^1/_2$ Mol KOH gefällt (II*a* und II*b*).
» III: β-Oxim versetzt mit fast 2 Mol KOH und gefällt mit 2 Mol $AgNO_3$.

Von den im Vakuum über $H_2SO_4$ gewichtskonstanten Fällungen ergaben:

0·1377 *g* Fällung I 0·1270 *g* AgCl,
0·1509 *g* » II*a* 0·1401 *g* »
0·1402 *g* » II*b* 0·1302 *g* »
0·1477 *g* » III 0·1373 *g* »

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | | |
|---|---|---|---|---|
| | F. I | F. II*a* | F. II*b* | F. III |
| Ag ......... | 69·43 | 69·85 | 69·92 | 69·94 |

Aus diesem recht konstanten Silbergehalt ergibt sich ebenso wie aus den Daten der Elementaranalyse, daß sich die Silberverbindung nicht durch bloßen Ersatz zweier Atome H aus dem Oxim ableiten könne, sondern sehr wahrscheinlich durch Zusammenschluß zweier Oximmoleküle unter Aufnahme von Wasser gebildet wird. Von der im Vakuum über $H_2SO_4$ gewichtskonstanten Substanz ergaben nämlich

0·3137 *g* 0·0962 *g* $CO_2$ und 0·0230 *g* $H_2O$,
0·3123 *g* 26·1 *cm*³ N bei 19·6° und 730·3 *mm*.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für I | II | III | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | $C_2H_3O_2N_2Ag$ | $C_2H_2O_2N_2Ag_2$ | $C_4H_6O_5N_4Ag_4$ | I + II |
| C ..... | 8·36 | 12·31 | 7·95 | 7·72 | 8·37 |
| H ..... | 0·82 | 1·26 | 0·67 | 0·97 | 0·72 |
| N ..... | 9·22 | 14·40 | 9·30 | 9·03 | 9·79 |
| Ag .... | 69·94 | 55·35 | 71·49 | 69·42 | (69·94) |

Von vornherein wäre es nicht ausgeschlossen, daß dem zur Fällung benützten β-Oxim etwas von dem α-Oxim beigemengt sei. Würde nun das erstere ein zwei-, das letztere ein einbasisches Salz liefern, so müßte bei vollständiger Fällung der kalischen Lösung des Oximgemisches mit Silbernitrat ein Gemenge beider Salze mittleren Silbergehaltes ausfallen. Berechnet man nun auf Grund des gefundenen Silbergehaltes den Gehalt an ein- und zweibasischer Silberverbindung und aus diesem die Werte für C, N und H, so kommt man zu den unter (I + II) angeführten Prozentzahlen. Wie ersichtlich, hätte in einem solchen Falle der Stickstoffgehalt um fast $^{6}/_{10}$% höher gefunden werden müssen, was natürlich weit außerhalb der Analysenfehler liegt. Außerdem wäre es wohl sehr unwahrscheinlich, daß bei den angewandten verschiedenen, zum Teil fraktionierten Fällungsarten immer das gleiche Gemenge ausfiele.

Die oben supponierte Addition von Wasser an zwei Oximmoleküle wäre nur möglich, wenn bei der Salzbildung entweder dreiwertiger Stickstoff in fünfwertigen oder die doppelte C—N-Bindung im Oximmolekül in die einfache überginge. Gerade diese letztere Bedingung stünde in sehr guter Übereinstimmung zur beobachteten Tatsache, daß, wenn aus dem beschriebenen gelben Ag-Salze des β-Oxims durch die berechnete Menge verdünnter HCl das Oxim freigemacht wird, das α-Oxim entsteht. Ob hiebei auch wieder etwas von dem β-Körper zurückgebildet wird oder ob nur das α-Derivat entsteht, konnte noch nicht sichergestellt werden, ist aber für den vorliegenden Fall nicht von wesentlicher Bedeutung.

Es ist vorläufig noch nicht möglich, etwas Näheres über die Konstitution dieser eigentümlichen Silbersalze auszusagen. Die Alkylierung derselben und Aufspaltung der vermutlich zu erhaltenden Dialkyloxime dürften hiefür wertvolle Anhaltspunkte geben, da ja dadurch voraussichtlich der Ort bestimmbar wäre, wo das zweite Metallatom, beziehungsweise Alkyl antritt.

## Oxydation der beiden Oxime.

Die Überführung der Oximidogruppe durch einen eindeutigen Oxydationsvorgang in die Nitro-, beziehungsweise

Isonitrogruppe wäre als synthetischer Konstitutionsnachweis des Nitroacetamids nicht ohne Wert gewesen. Beim *i*-Nitrosomalonamid war die glatte Überführung in Nitromalonamid durch Einwirkung von Permanganat in saurer Lösung tatsächlich möglich gewesen.[1] Das gleiche Mittel versagte leider bei den beiden Oximen des Acetamids, indem bei diesen keine Anlagerung von O, sondern bloß die Entziehung von 1 Atom Wasserstoff eintritt unter Bildung komplexer Derivate, die, soweit sich beurteilen ließ, aus beiden Oximen identisch erhalten werden, worin eine Bestätigung der Oximnatur des β-Derivates liegt. Es soll später noch ermittelt werden, ob durch andere Oxydationsmethoden vielleicht die Überführung in das Nitroderivat möglich wäre.

Zur Darstellung des Oxydationsproduktes löst man die Oxime in möglichst wenig Wasser, fügt zirka $1^1/_2$ bis 2 Mol Schwefelsäure zu und läßt unter Kühlung ganz allmählich Permanganatlösung eintropfen, bis die Rotfärbung einige Zeit anhält. Die zur Oxydation nötige theoretische Menge Permanganat ist stets unzureichend; auch bei langsamer Oxydation unter Eiskühlung wird ein geringer Anteil weiter oxydiert. Die Ausbeute ist jedoch unschwer auf 70 bis 80% der theoretischen Menge zu bringen. Nitroacetamid war in der Reaktionsflüssigkeit nie nachweisbar. Irgend ein Unterschied in der Raschheit der Oxydierbarkeit der beiden Oxime ließ sich nicht erkennen.

Das Oxydationsprodukt bildet ein rein weißes, äußerst feines, mikrokristallinisches Pulver, welches weder in Wasser noch in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, auch nicht in Eisessig, Nitrobenzol und Phenol löslich war. Aus diesem Grunde war auch sein Molekulargewicht unbestimmbar. Bei höherer Temperatur zersetzt es sich je nach der Raschheit des Erhitzens zwischen 118 und 122° sehr lebhaft. Die lufttrockene Substanz verlor im Vakuum nichts an Gewicht. Trocknen bei höherer Temperatur war nicht angängig, da schon bei $^1/_4$stündigem Erwärmen bei 90° lebhafte Verpuffung eintritt.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *25*, 114.

Von den vakuumgewichtskonstanten Substanzen *a)* aus α-Oxim, *b)* aus β-Oxim ergaben

*a)* 0·1856 *g* 0·1899 *g* $CO_2$ und 0·0575 *g* $H_2O$,
0·1521 *g* 43·8 $cm^3$ N bei 17·1° und 728·5 *mm*,

*b)* 0·1736 *g* 0·1743 *g* $CO_2$ und 0·0536 *g* $H_2O$.

In 100 Teilen:

| | Gefunden *a)* | Gefunden *b)* | Berechnet für $(C_2H_3O_2N_2)_n$ |
|---|---|---|---|
| C ....... | 27·76 | 27·48 | 27·56 |
| H ....... | 3·44 | 3·43 | 3·47 |
| N ....... | 32·07 | — | 32·24 |

Gegenüber Wasser und Säuren ist das Oxydationsprodukt ziemlich resistent, wird dagegen sehr leicht von Alkalien unter Auflösung angegriffen. Aus der alkalischen Lösung fällt der Körper beim Ansäuern nicht wieder aus.

Mit Phenol und Schwefelsäure gibt er im Gegensatze zu den beiden Oximen deutlich die Nitrosoreaktion. Betreff seiner Struktur kann, da aus den beiden Oximen dasselbe Nitrosoderivat erhalten worden ist, vermutet werden, daß durch die Oxydation die doppelte N—C-Bindung gelöst und zwei Reste aneinander gelagert werden, etwa nach Formel I. Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß beide isomere Oxime deshalb zu identischen Oxydationsprodukten führen, weil das eine derselben bei der Oxydation eine sterische Umlagerung erführe. Dieser Annahme, welche die Beibehaltung der doppelten C-N-Bindung erlaubt, würde Formel II entsprechen:

```
        I.                     II.

      CONH2                  CONH2
        |                      |
   H—C—N=O               H—C=N—O
        |                          |
   H—C—N=O               H—C=N—O
        |                      |
      CONH2                  CONH2
```

Ich stelle diese Formelbilder vorbehaltlich weiterer Untersuchungen auf und hoffe, durch Verfolgung der kalischen Aufspaltung des Oxydationsproduktes und vielleicht auch auf synthetischem Wege die Struktur ermitteln zu können.

## Spaltung der Alkylderivate durch Alkalien.

Obwohl es nach dem bisherigen Verhalten der Alkylverbindung des Nitroacetamids wenig wahrscheinlich ist, daß die Alkalien auf dieselbe eine rein verseifende Wirkung äußern, so wurde dennoch die Abspaltungsgeschwindigkeit, mit der Ammoniak abgespalten wird, nach der wiederholt angewandten Methode[1] ermittelt, da daraus immerhin Rückschlüsse auf die mit der Einwirkung von Alkalien eventuell verbundenen Spaltungen oder Umlagerungen zu ziehen sind.

Es wurde zu diesem Behufe von dem betreffenden Alkylderivat je 1 Mol mit 80 Mol KHO in 66 *l* Wasser der Dampfstromdestillation unterworfen und das abgespaltene Ammoniak periodisch titriert. Von den folgenden Tabellen enthält die erste die Menge des gesamten bis zur jeweiligen Destillationsdauer abgespaltenen Stickstoffes, die zweite die den einzelnen Perioden entsprechende Abspaltungsgeschwindigkeit. Die Zahlen beziehen sich auf 1 Atom N = 100. Das Methylderivat wurde in dieser Richtung zwar schon einmal untersucht,[2] es wurde aber an demselben auch noch eine neuerliche Bestimmung unter gleichen Bedingungen ausgeführt und dazu ein besonders gereinigtes Präparat benützt.

Zum Vergleiche sind auch noch die für freies Nitroacetamid und die beiden Oxime gefundenen Werte aufgenommen.

---

[1] Monatshefte für Chemie *25*, 61 der Abhandlung.

[2] Monatshefte für Chemie *25*, 732.

Tabelle I.

| Destillations-dauer in Minuten | Methyl | Äthyl | Propyl | *i*-Amyl | Freier Nitro-körper | α-Oxim | β-Oxim |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3 | 6·3 | 3·8 | 6·4 | 12·7 | 2·2 | 13·8 | 17·7 |
| 6 | 10·9 | 6·6 | 11·4 | 22·7 | 4·7 | 28·0 | 34·3 |
| 9 | 13·5 | 8·5 | 14·4 | 28·0 | 7·3 | 40·4 | 43·8 |
| 15 | 16·9 | 11·2 | 18·1 | 34·0 | 12·5 | 57·6 | 52·8 |
| 23 | 20·4 | 14·4 | 21·1 | 38·0 | 24·9 | 70·4 | 58·3 |
| 33 | 23·9 | 17·9 | 23·9 | 42·1 | 28·6 | 78·1 | 62·6 |
| 50 | 29·1 | 23·4 | 28·7 | 46·6 | 40·1 | 82·9 | 67·7 |
| 100 | 42·7 | 36·7 | 41·7 | 58·8 | 67·0 | 91·8 | 79·4 |
| 150 | 54·0 | 46·8 | 54·1 | 70·3 | 86·2 | 95·2 | 89·8 |
| 200 | 65·0 | — | — | — | 98·2 | 107·1 | 99·8 |

Tabelle II.

| Destillationsdauer in Minuten | Methyl | Äthyl | Propyl | *i*-Amyl |
|---|---|---|---|---|
| 3 | 2·12 | 1·27 | 2·12 | 4·24 |
| 6 | 1·52 | 0·92 | 1·66 | 4·34 |
| 9 | 0·87 | 0·64 | 1·03 | 1·75 |
| 15 | 0·56 | 0·45 | 0·61 | 1·00 |
| 23 | 0·43 | 0·40 | 0·36 | 0 49 |
| 33 | 0·35 | 0·34 | 0·28 | 0·41 |
| 50 | 0·31 | 0·32 | 0·28 | 0·26 |
| 100 | 0·27 | 0·26 | 0·26 | 0·25 |
| 150 | 0·22 | 0·20 | 0·25 | 0·23 |
| 200 | 0·22 | — | — | |

Vergleicht man diese Werte mit den bei Nitroacetamid und den beiden Oximen erhaltenen, so erkennt man, daß die Einwirkung des Alkalis sich nicht bloß in der verseifenden Wirkung auf die $CONH_2$-Gruppe und einer hydrolytischen Abspaltung des Alkyls, sondern auch in einer umlagernden Wirkung abspielen müsse; die in indifferenten Lösungsmitteln beobachtete glatte Autoreduktion dürfte nur in unter-

geordnetem Maß, und zwar nur zu Beginn der Spaltung stattfinden. Nach kurzer Einwirkungsdauer scheint der umlagernde Einfluß des Alkalis bei weitem zu überwiegen. Bloß beim Amylderivat ist — nach den relativ großen Anfangswerten zu urteilen — die Autoreduktion zuerst etwas erheblicher, was auch mit dem deutlichen Auftreten von Aldehyd in den ersten Destillaten im Einklange steht.

Da man für die schwierige Abspaltbarkeit des Amidstickstoffes wohl kaum einen schützenden Einfluß der in den *i*-Nitroäthern so überaus labilen Alkylgruppen geltend machen kann, so ist sie nur durch eine Umlagerung zu erklären, die möglicherweise mit einer Ringschließung zusammenhängt.

## Bromierung der Alkylderivate des Nitroacetamids.

Bringt man solche in wässerige Suspension unter Kühlung mit Bromwasser zusammen, so tritt anfänglich rasch, später langsam Absorption des Brom ein, so lange, bis auf 1 Mol Äther fast genau 2 Atome Br verbraucht wurden. Trägt man Br in Substanz ein, so findet eine sehr heftige Einwirkung unter Erwärmung und Zersetzung statt. Die Bromierung wurde vorläufig nur am Äthylderivat versucht und dessen Bromderivat isoliert.

Es scheidet sich bei obiger Arbeitsweise aus der gekühlten wässerigen Lösung als feines weißes Pulver in einer Ausbeute von 65 bis 70% des Ausgangsmateriales aus. Der Rest ist gelöst enthalten und kann durch Chloroform der Lösung entzogen werden. Die Substanz ist leicht in Chloroform, Aceton, weniger in Methyl- und Äthylalkohol, schwierig in Wasser, noch schwieriger in Äther und Benzol löslich. Sie ist ziemlich labil und zersetzt sich schon bei Zimmertemperatur bei längerem Aufbewahren. Das analoge Methylderivat dagegen ist beständiger. Beim Erhitzen schmilzt die Substanz bei 87 bis 88° unter heftiger Zersetzung. Die im Vakuum gewichtskonstante Substanz ergab bei der Analyse Zahlen, die gut einem Monobromderivat des *i*-Nitroalkylderivates entsprechen.

0·2007 *g*, mit Bleichromat verbrannt, 0·1687 *g* $CO_2$, 0·0579 *g* $H_2O$,
0·1733 *g* 20·7 *cm*³ N bei 18·7° und 724·5 *mm*,
0·2015 *g* 0·1775 *g* AgBr.



In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_2H_2BrO_3N_2(C_2H_5)$ |
|---|---|---|
| C ...... | 22·93 | 22·74 |
| H ...... | 3·21 | 3·35 |
| N ...... | 13·13 | 13·30 |
| Br...... | 37·50 | 37·88 |

Diesen bromierten Äthern würde bei Zugrundelegung der gleich zu erörternden Strukturformel für Nitroäther vermutlich die Formel

$$\begin{array}{l} Br{-}C{-}CONH_2 \\ \quad\ \ \| \\ O{=}N{-}OC_nH_{2n+1} \end{array}$$

zukommen.

Abgesehen von ihren Zersetzungsprodukten sind sie auch hinsichtlich der Frage von besonderem Interesse, ob die Alkylierung des Monobromnitroacetamidsilbers durch Bromalkyle zu gleichen oder isomeren Bromäthern führen wird.

## Struktur der Alkylderivate und Verlauf der Alkylierung.

Für die Konstitutionsbestimmung der aus dem Nitroacetamid in der besprochenen Weise erhaltenen Alkylderivate sowie auch einigermaßen für die Aufklärung des Alkylierungsvorganges selbst ist der nachgewiesene Zerfall der Alkylderivate in Aldehyd und Oxim von wesentlicher Bedeutung. Die wahrscheinlichste Erklärung dieses Vorganges besteht in der Annahme einer intramolekularen Oxydation der in dem Isonitroäther enthaltenen Alkylen nach der Gleichung

$$\begin{array}{l} CO{-}NH_2 \\ | \\ CH{=}NO(OC_nH_{2n+1}) \end{array} = \begin{array}{l} CO{-}NH_2 \\ | \\ CH{=}NOH \end{array} + C_nH_{2n}O$$

Vollständig ausgeschlossen ist es, daß in den Alkylderivaten echte Nitrokörper der Formel $CONH_2.CHNO_2.C_nH_{2n+1}$ vorliegen. Sowohl das Verhalten bei der Oxydation als auch der Mangel saurer Eigenschaften widersprechen dieser An-

nahme.[1] Dagegen können über die nähere Struktur dieser *i*-Nitroäther hinsichtlich der Art der Bindung des zweiten Sauerstoffatoms der Isonitrogruppe derzeit nur Vermutungen angestellt werden. Da die beschriebenen Alkylderivate allem Anscheine nach einheitliche Verbindungen sind, die erst durch die Abspaltung der Alkyle zu zwei geometrisch isomeren Derivaten führen, so dürften solche Bindungsarten ausgeschlossen sein, die schon für die Alkylderivate eine ähnliche geometrische Isomerie erwarten lassen. Es wären z. B. bei Annahme eines Ringes

```
—HC—N—
   \/
   O
```

an dem die Gruppe $CONH_2$ und die Alkyloxylgruppe hängen würden, zwei Alkylderivate möglich:

```
              I                         II
         H—C—CONH2              H—C—CONH2
           |>O                    |>O
C_nH_2n+1—O—N                     N—O—C_nH_2n+1
```

von welchen aber jedes bei intramolekularer Oxydation nur zu je einem, vermutlich seiner eigenen Form entsprechenden Oxim führen dürfte.

```
        I                 II
   H—C—CONH2         H—C—CONH2
     ||                ||
  HO—N                 N—OH
```

Ob auch bei Annahme der folgenden Struktur der Alkylderivate:

```
H—C—CONH2
  ||
O=N—O—C_nH_2n+1
```

[1] Es ist deshalb nach dem gegenwärtigen Stande der Untersuchung schon so gut wie ausgeschlossen, daß bei der Reduktion der Alkylderivate die Amide der entsprechenden α-Aminofettsäuren entstehen würden. Wohl aber soll die Reduktion im Hinblicke darauf näher untersucht werden, ob hiebei gleichzeitig N und O substituierte Hydroxylaminderivate erhältlich wären.

geometrische oder Stereo-Isomerien möglich sind und ob jeder dieser isomeren Äther bei intramolekularer Oxydation bloß eines oder beide Oxime liefern könnte, ist bei den mangelhaften Kenntnissen, die wir über die Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffes gegenwärtig besitzen, nicht zu entscheiden. Immerhin erscheint die letztere Strukturformel als die wahrscheinliche gegenüber der oben aufgestellten.

Wie bei der Beschreibung der Alkylierung des Nitroacetamids erwähnt wurde, ist es unter keinen Bedingungen gelungen, mehr als zirka ein Drittel desselben in die besprochenen Alkylderivate überzuführen. Aber nicht bloß dieser Umstand ist bemerkenswert; auch die Tatsache, daß ein nicht unerheblicher Teil freien Nitroacetamids zurückgebildet wird, deutet darauf hin, daß der Alkylierungsprozeß[1] ein ziemlich verwickelter Vorgang ist. Die Rückbildung freien Nitroacetamids kann auf viererlei Ursachen zurückgeführt werden.

1. Es ist denkbar, daß der entstehende *i*-Nitroäther partiell unter Bildung von Oximen gespalten würde, die sich mit unzersetztem Silbersalz des Nitroacetamids zu freiem Nitroacetamid und zu Silberverbindungen der Oxime umsetzen könnten. Da erwiesenermaßen nach vollständigem Ablauf des Alkylierungsprozesses sämtliches Silber als Jodsilber vorliegt, so müßten sich die intermediär gebildeten Silbersalze der Oxime sofort mit Alkyljodid weiter umgesetzt haben. Die Alkylierung der Oximsilberverbindungen wurde zu diesem Zwecke studiert (vergl. p. 1042 dieser Abhandlung), und zwar vorläufig an dem einen der Oxime, was für die Beurteilung dieser Spezialfrage genügt, da ja nachgewiesenermaßen bei der intramolekularen Oxydation zur Hälfte dieses Oxim gebildet wird. Die betreffenden Alkylderivate erwiesen sich als recht beständige, wohldefinierte Verbindungen, von welchen jedoch im Reaktionsprodukt der Alkylierung des Nitroacetamidsilbers ebensowenig etwas nachzuweisen war wie von den freien Oximen. Es darf deshalb diese Annahme

[1] Wie schon seinerzeit mitgeteilt wurde, habe ich beim Nitromalonamid und dessen alkylierten Amiden ganz ähnliche Beobachtungen gemacht. Ich werde über diese sowie über Alkylierungsversuche anderer Nitroderivate besonders berichten.

wohl als unzureichend fallen gelassen werden. Sie ist übrigens auch schon aus dem Grunde wenig wahrscheinlich, weil auch unter Bedingungen, unter welchen die Alkylderivate nur höchstens spurenweise zerfallen konnten (Schütteln bei sehr niederer Temperatur) reichlich Bildung von freiem Nitroacetamid beobachtet wurde.

2. Konnte angenommen werden, daß sich das Jodalkyl partiell an den Amidstickstoff anlagere unter Bildung einer Verbindung der Form

```
          ╱CnH2n+1
CO—N<—J
|     ╱╲
|    H  H
|
C═N—O Ag
   ‖
   O
```

Diese Verbindung würde zunächst Jodsilber abspalten, um dann durch Wanderung eines Wasserstoffatoms vom Amidstickstoff zum Sauerstoff der *i*-Nitrogruppe überzugehen in ein alkyliertes Amid der Nitroessigsäure:

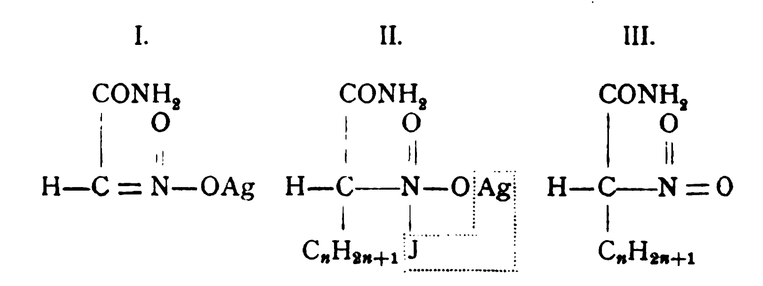
```
        ╱CnH2n+1
CO—N<—H                 CO—NH—CnH2n+1
|    |  ╲H              |
|    O          →       |
|                       |
C══N                    C══N—OH
   ‖                       ‖
   O                       O
```

Diese freie *i*-Nitroverbindung könnte dann mit noch nicht umgesetztem Nitroacetamidsilber freies Nitroacetamid geben und nach vorübergehender Bildung seines eigenen Silbersalzes zu einem *i*-Nitroäther alkyliert werden. Da sich diese Alkylderivate[1] im Reaktionsprodukt der Alkylierung ebenso-

[1] Ich hatte diese Verbindungen erhalten anläßlich einer schon vor längerer Zeit durchgeführten Untersuchung über das Dimethylnitromalonamid, welches bei geeigneter Spaltung analog dem Nitromalonamid zerfällt in Cyansäure und das Methylamid der Nitroessigsäure. Ich werde über diese Versuche nächstens berichten.

wenig vorfinden wie das freie Nitroacetmethylamid, so scheint wohl auch dieser Erklärungsversuch hinfällig.

3. Es könnte der Fall vorliegen, daß die Alkylierung teilweise in der Richtung verläuft, daß das Alkyl an Kohlenstoff tritt unter Bildung von Homologen des Nitroacetamids; diese würden sich mit noch unzerlegtem Silbersalze unter Freimachung des Nitroacetamids zum Teile umsetzen und im weiteren Verlaufe selbst alkyliert werden. Die vorausgesetzte Anlagerung von Alkyl an Kohlenstoff wäre entweder als bloße Umlagerungsreaktion oder derartig zu denken, daß die doppelte Kohlenstoff-Stickstoffbindung (I) durch Addition von Jodalkyl gelöst (II) und hierauf Jodsilber unter Bildung des homologen Nitrokörpers (III) abgespalten würde:




Die Homologen des freien und alkylierten Nitroacetamids sind nun aber höchstwahrscheinlich eher noch beständiger als dieses[1] und wären deshalb unschwer zu isolieren gewesen. Die experimentellen Beobachtungen weisen somit darauf hin, daß die angedeutete Nebenreaktion, wenn überhaupt, so nur in sehr untergeordnetem Maße stattfindet.

4. Es bleibt daher nur die Möglichkeit offen, daß das Nitroacetamidsilber selbst bei der Alkylierung zwei isomere Alkylderivate liefert, von denen das eine relativ stabil, das zweite labil ist. Die Labilität desselben könnte aber nicht etwa derart sein, daß durch reine Ester-Verseifung aus ihm Nitroacetamid zurückgebildet wird, da ja sonst der ganze Rest des

---

[1] Eine Bestätigung hievon wird die beabsichtigte Untersuchung der höheren α-Nitrofettsäuren ergeben.

nicht als Alkylderivat isolierten Ausgangsmaterials als solches hätte zurückgewonnen werden müssen; vielmehr ist anzunehmen, daß es sich unter Bildung saurer Spaltungsderivate zersetzt, die aus noch unzerlegtem Silbersalz des Nitroacetamids dieses frei machen.

Die Konstitution dieses hypothetischen Isomeren wäre in der Weise abzuleiten, daß entweder

*a)* sich zunächst unter Lösung der doppelten Kohlenstoff-Stickstoffbindung (I) Jodalkyl anlagert (IV), sodann Jodsilber abgespalten wird unter Bildung einer Sauerstoffbrücke zwischen Kohlenstoff und Stickstoff. Die Struktur dieser Verbindung (V) würde einem *N*-alkylierten Nitrokörper entsprechen.

```
        IV.                          V.

      CONH2                        CONH2
        |   O                        |   O
        |   ||                       |   ||
  H—C——N——O Ag             H—C——N—CnH2n+1
      |   |                         \ /
      J   CnH2n+1                    O
```

Bei Zugrundelegung eines dreiwertigen Stickstoffes im Nitroacetamid (VI) wäre anzunehmen, daß

*b)* der Stickstoff durch Anlagerung von Jodalkyl in den fünfwertigen Zustand übergeht, wobei zunächst das intermediäre Produkt (VII), sodann unter Jodsilber-Abspaltung das nämliche Alkylderivat (V) gebildet würde; dasselbe stünde rücksichtlich seiner Labilität in Analogie zu den *N*-Oximäthern

```
        VI.                          VII.

      CONH2                        CONH2
        |                            |     O Ag
        |                            |    /
  H—C——N—OAg               H—C——N—— J
      \ /                         \ /  \
       O                           O    CnH2n+1
```

Für die vorübergehende Bildung einer der supponierten Silberverbindungen (IV, VII) spräche der Umstand, daß die

Lichtempfindlichkeit der Reaktionsmasse während der Alkylierung ganz bedeutend zunimmt.

Andrerseits darf aber die Schwierigkeit, die mit der Annahme einer Anlagerung von Jodalkyl an einen silberhaltigen Komplex verbunden ist, nicht übersehen werden.

Zur Aufklärung der einschlägigen Fragen ist beabsichtigt, die Untersuchung auch auf die Ester von α- und β-Nitrofettsäuren sowie deren nicht-, beziehungsweise mono- und bialkylierten Amide auszudehnen.

Aber nicht bloß nach dieser einen Richtung ist das vorliegende Alkylierungsproblem von Interesse, sondern auch hinsichtlich des verschiedenen Verhaltens des Methylderivates bei der Autoreduktion gegenüber seinen Homologen. Man wäre vielleicht versucht, diese Erscheinung räumlichen Ursachen zuzuschreiben. Da jedoch aller Wahrscheinlichkeit nach das labile Sauerstoffatom der Nitrogruppe die Alkylkette nicht an ihrem freien Ende, sondern dort angreift, wo bereits ein Sauerstoffatom die Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff im Isonitroäther vermittelt, so kann die Länge der Seitenkette mit dieser Erscheinung wohl nicht direkt in Zusammenhang gebracht werden. Viel mehr Wahrscheinlichkeit hat die Annahme eines Ringschlusses beim Methylderivat für sich (vergl. p. 1065 der Abhandlung). Ich beabsichtige, diesen Gegenstand eingehender zu untersuchen. Es wird sich dann auch die eigentümliche Tatsache erklären, wieso das Methylderivat bei der Analyse stets um fast 0·9% zu viel Kohlenstoff aufwies. Auch sollen noch andere Alkylierungsmethoden verfolgt werden.

---

Anhangsweise sei noch kurz über die Reindarstellung des **Monobromnitroacetamids** und über ein eigentümliches Einwirkungsprodukt von Formaldehyd auf Nitroacetamid berichtet.

Was die erstere Frage anbelangt, so hatte ich anläßlich meiner letzten darauf bezüglichen Publikation[1] in Aussicht gestellt, Analysendaten eines völlig reinen Produktes nachzuholen, was hiedurch erledigt werden möge.

[1] Monatshefte für Chemie *25*, 730.

Die Darstellungsmethode dieses Körpers habe ich im Hinblick auf verschiedene mit ihm beabsichtigte Umsetzungen ausgearbeitet; nach derselben ist er aus dem sehr leicht zu beschaffenden Dibromnitroacetamid (l. c. 724) fast quantitativ und in sehr reinem Zustand erhältlich. Man löst einerseits 1 Mol des Dibromkörpers (262 Teile), andrerseits $^1/_2$ Mol arsenige Säure (99 Teile) unter Zusatz von 2 Mol KOH in konzentriertem Alkohol auf[1] und fügt die Arsenitlösung allmählich zur Lösung des Dibromids. Es fällt hiebei das Kalisalz des Monobromderivates sofort in fast reinem Zustand aus. Wird dasselbe in wenig Wasser gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt, so hinterläßt dieser nach dem Verdunsten fast ganz reines Monobromderivat. Dieses erwies sich in den meisten der gebräuchlichen Lösungsmittel bis auf kaltes Benzol und Ligroin mehr oder weniger leicht löslich und zeigte nach dem Umkristallisieren aus heißem Benzol den schon früher angegebenen Schmelzpunkt von 79°[2]. Von den im Vakuum bis zu konstantem Gewichte belassenen Substanzen ergaben

*a)* 0·3112 *g* Kalisalz 0·1224 *g* $K_2SO_4$,
0·3357 *g* Kalisalz 40·4 *cm*³ N bei 21·7° und 731 *mm*,
0·3317 *g* Kalisalz 0·1325 *g* $CO_2$, 0·0312 *g* $H_2O$,
*b)* 0·2345 *g* der Säure 31·6 *cm*³ N bei 14·4° und 736·7 *mm*,
0·3054 *g* der Säure 0·2931 *g* AgBr.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für | |
|---|---|---|---|---|
| | *a)* | *b)* | $KC_2H_2BrO_3N_2$ | $C_2H_3BrO_3N_2$ |
| C ...... | 10·90 | — | 10·85 | — |
| H ...... | 1·10 | — | 0·91 | — |
| N ...... | 13·16 | 15·34 | 12·70 | 15·34 |
| Br...... | — | 43·19 | — | 43·68 |
| K ...... | 17·66 | — | 17·70 | — |

[1] Die genaue Einhaltung der angegebenen Mischungsverhältnisse ist unbedingt nötig, da sonst, wie meine früheren Versuche (l. c.) zeigten, die Ausbeuten ganz bedeutend heruntergesetzt werden.

[2] Nach den Löslichkeitseigenschaften und dem nahe übereinstimmenden Schmelzpunkte ist dieses Bromid identisch mit dem von Willstädter und Hottenroth (Berl. Ber. *37*, 1784) auf anderem Wege erhaltenen.

Betreffs der Salze sei nachgetragen, daß die wässerige Lösung des reinen Kaliumsalzes nicht gelb gefärbt ist. Das Bleisalz bildet schwach gelblichweiße Nadeldrusen, das Silbersalz fällt beim Versetzen der wässerigen Lösung des Alkalisalzes mit Silbernitrat anfänglich als weißer, gelatinöser, in Wasser merklich löslicher Niederschlag aus, der sich bald in ein kristallinisches, schwer lösliches Pulver von dichten Nadeldrusen verwandelt. Da das Brom aus der Silberverbindung erst bei längerem Erhitzen als Bromsilber abgespalten wird, darf wohl angenommen werden, daß die beabsichtigte Umsetzung mit Bromalkyl möglich sein wird. Bei Gegenwart von Alkalien war dagegen das Brom sehr leicht herauszunehmen.

Die leichte Zugänglichkeit dieses sehr reaktionsfähigen Derivates ermöglicht nunmehr, verschiedene Umsetzungen zu studieren. Von solchen sei hier als Beleg einer früher aufgestellten Vermutung die Einwirkung erwähnt, die sich in alkoholischen Lösungen auf das Monobromnitromalonamid ergibt. Eine Umsetzung nach der Gleichung

$$(CONH_2)_2-CBrNO_2+CONH_2-CBrHNO_2 =$$
$$= (CONH_2)_2-CHNO_2+CONH_2-CBr_2NO_2$$

wurde auf Grund der Siedepunktsänderungen absolut alkoholischer Lösungen von Monobromnitroacetamid vermutet.[1] Es ließ sich nun zeigen, daß dieser gegenseitige Br- und H-Austausch tatsächlich fast quantitativ nach obiger Gleichung, und zwar langsam bei gewöhnlicher Temperatur, sehr schnell beim Erwärmen vor sich geht, wodurch auch die Annahme der Gleichung I (l. c.) gerechtfertigt erscheint.[2] Über andere mit dem Bromnitroacetamid durchgeführte Versuche werde ich später berichten. Die Einwirkung von

**Formaldehyd auf das Nitroacetamid** wurde untersucht, um das abweichende Verhalten des Methylderivates des Nitro-

---

[1] Vergl. Monatshefte für Chemie *25*, 700.

[2] Diese Feststellung erscheint mir von Wichtigkeit hinsichtlich der interessanten Ausführung von Willstätter und Hottenroth (l. c.), auf die ich gelegentlich zurückkommen werde.

acetamids gegenüber den andern Alkylderivaten bei der Autoreduktion aufzuklären. Es lag die Annahme nahe, daß zwar auch beim Methyläther eine solche stattfindet, daß jedoch der intermediär gebildete Formaldehyd sofort mit dem Oxim selbst zusammentrete. Eine solche Reaktion wäre durch einen Gewichtsverlust nicht wahrzunehmen und würde sich äußerlich als eine Umlagerungsreaktion darstellen.

Es ist mir vorläufig wohl beim Nitroderivat, aber noch nicht beim Oxim des Acetamids gelungen, eine derartige Reaktion festzustellen, bemerke jedoch, daß nur mit einer 40prozentigen wässerigen Formaldehydlösung operiert wurde. Es ist deshalb nicht ausgeschlossen, daß unter anderen Versuchsbedingungen vielleicht auch das Oxim mit Formaldehyd reagieren könnte.

Das charakteristische Reaktionsprodukt des Nitroacetamids bildet sich glatt in guter Ausbeute bei Anwesenheit von genau 1 Mol $NH_3$, ist aber aus dem freien Nitrokörper ebensowenig erhältlich wie aus dessen Kalisalz. Setzt man nachträglich die berechnete Menge Ammoniak zu, so fällt wohl im ersteren, jedoch nicht im letzteren Fall auch nach längerem Stehen weder für sich noch nach dem Ansäuern der fragliche Körper aus. Am einfachsten erhält man ihn aus dem Ammoniumsalz selbst, indem man zu dessen konzentrierter wässeriger Lösung unter Kühlung auf 1 *g* des Nitrokörpers etwa 2 $cm^3$ 40prozentigen wässerigen Formaldehyds zusetzt. Es scheidet sich nach kurzem Stehen ein weißer, feinpulveriger, aus mikroskopischen, kugeligen Aggregaten bestehender Körper aus, welcher weder in einem der gebräuchlichen organischen Lösungsmittel noch in Wasser oder verdünnten Säuren löslich ist. Wohl aber geht er auf Zusatz verdünnter Alkalien oder Ammoniak in Lösung und fällt nach Zusatz von Säuren unverändert wieder aus. Er ist daher entweder eine Säure oder doch leicht zu einer sauren Verbindung aufspaltbar. Beim Belassen im Vakuum verliert die lufttrockene Substanz 4 bis 5% Wasser. Zu konstantem Gewicht gebracht, ergaben

0·1725 *g* 0·2232 *g* $CO_2$ und 0·0777 *g* $H_2O$,
0·1721 *g* 43·8 $cm^3$ N bei 25·9° und 734·4 *mm*.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $(C_3H_5O_2N_2)_n$ |
|---|---|---|
| C ............ | 35·28 | 35·59 |
| H ............ | 5·00 | 4·99 |
| N ............ | 27·35 | 27·77 |

Leider ist die direkte Bestimmung des Molekulargewichtes der Verbindung infolge ihrer Unlöslichkeit ausgeschlossen. Anhaltspunkte für die Molekulargröße waren aber wohl aus der Salzbildung zu gewinnen. Die Alkaliverbindungen erhält man, indem man die in Wasser aufgeschlämmte Substanz mit einer unzureichenden Menge von Alkali versetzt, filtriert, dann absoluten Alkohol zugibt und mit Äther fällt. Aus der wässerigen Lösung der Alkaliverbindung erhält man durch Wechselzersetzung die weißen Silber-, Blei- und Quecksilber-, die grünlichen Kupfer-, die rotbraune Eisenverbindung, sämtlich als völlig amorphe Niederschläge. Die Silberverbindung beginnt sich schon nach kurzer Zeit zu bräunen. Da die freie Verbindung in kaltem Wasser ungemein schwer löslich ist (1 Teil in etwa 770 Teilen), so kann aus der Menge Normalalkali, welche nötig ist, um die Substanz in Lösung zu bringen, deren Basizität und angenähert das Äquivalent ermittelt werden. Aus zwei gut übereinstimmenden Versuchen würde sich für die obige Formel $n$ zu mindestens $= 3$ berechnen. Da die Verseifungsversuche mit Säuren und Alkalien ergaben, daß die Hälfte des Stickstoffes als Ammoniak abspaltbar ist und da die Verbindung um 1 Atom Sauerstoff weniger und um die Gruppe C—H mehr enthält als Nitroacetamid, so dürften bei ihrer Bildung 3 Moleküle Nitroacetamid mit 3 Molekülen Formaldehyd zusammengetreten sein, wahrscheinlich unter Schließung eines ringförmigen Komplexes, der bei der Einwirkung von Basen unter Anlagerung von 1 Mol Wasser und Bildung salzartiger Derivate aufgespaltet würde.[1]

[1] Die strukturelle Aufklärung dieser Verbindung macht natürlich die Vornahme weiterer Reaktionen notwendig, die ich auch zum Vergleiche mit einem von Ulpiani und Pannain aus dem Nitromalonester auf analogem Wege gewonnenen Pyrimidinderivate ausführen werde.

In der folgenden Tabelle sind die durch Einwirkung von Kalilauge bei verschieden langer Einwirkung der als Ammoniak abgespaltenen Stickstoffmengen angeführt. Es wurde wie sonst 1 Mol in 66 *l* Wasser gelöst, unter Zusatz von 80 Mol KOH der Dampfstromdestillation unterworfen. Die abgespaltenen Stickstoffmengen sind auf 1 Atom = 100 zu beziehen.[1]

| Destillationsdauer in Minuten | Abgesp. N | Destillationsdauer in Minuten | Abgesp. N |
|---|---|---|---|
| 3 | 29·8 | 33 | 58·8 |
| 6 | 38·8 | 54 | 67·5 |
| 9 | 42·4 | 83 | 75·9 |
| 15 | 47·5 | 113 | 83·1 |
| 23 | 52·8 | 204 | 101·2 |

Die Untersuchung des Nitroacetamids und seiner Derivate wird fortgeführt.

[1] Bei 120 Minuten langer Einwirkung von $^{50}/_{2}$ Mol $H_2SO_4$ auf 1 Mol in 50 *l* Wasser gelöst wurde die 96·7 Teilen entsprechende Stickstoffmenge als Ammoniak abgespalten. Andere Spaltungs- und Abbauversuche sind im Gange.

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Klasse erscheinen vom Jahre 1888 (Band XCVII) an in folgenden vier gesonderten **Abteilungen**, welche auch einzeln bezogen werden können:

Abteilung I. Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Kristallographie, Botanik, Physiologie der Pflanzen, Zoologie, Paläontologie, Geologie, Physischen Geographie und Reisen.

Abteilung II a. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Astronomie, Physik, Meteorologie und Mechanik.

Abteilung II b. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

Abteilung III. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Tiere, sowie aus jenem der theoretischen Medizin.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichnisse ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden auch in besonderen Heften unter dem Titel: »Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften« herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 10 K oder 10 Mark.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Originalauszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird, wie bisher, acht Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 3 K oder 3 Mark.

132

# SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

# AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE.

CXIV. BAND. VIII. UND IX. HEFT.

JAHRGANG 1905. — OKTOBER UND NOVEMBER.

ABTEILUNG II b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.



WIEN, 1905.
AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN KOMMISSION BEI ALFRED HÖLDER,
K. U. K. HOF- UND UNIVERSITÄTSBUCHHÄNDLER,
BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

# INHALT

des 8. und 9. Heftes, Oktober und November 1905, des CXIV. Bandes, Abteilung IIb der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Klasse.


Seite

**Wertheimer F.**, Über die Konstitution des α- und β-Benspinakolins . . 1071

**Rothmund V.**, Über die Einwirkung des Acetons auf Alkalisulfite . . . 1083

**Stern H.**, Über das Pinakon aus Äthylphenylketon . . . . . . . . . . 1097

**Schimetschek L.**, Über die Kondensation von Diphenylaceton mit *p*-Nitrobenzaldehyd, *p*-Oxybenzaldehyd, *p*-Chlorbenzaldehyd und *o*-Nitrobenzaldehyd . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 1107

**Wegscheider R.**, Über die Dichten von Soda- und Ätznatronlösungen. (II. Mitteilung) . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 1121

**Meyer H.**, Über Säureamidbildung und Esterverseifung durch Ammoniak 1139

**Brückner K.**, Das System Schwefel, schwefelsaure Salze . . . . . . . 1157


Preis des ganzen Heftes: 2 K — h = 2 Mk. — Pfg.

# SITZUNGSBERICHTE

DER

# KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

---

## MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE.

---

## CXIV. BAND. VIII. HEFT.

---

### ABTEILUNG II b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

71

# Über die Konstitution des α- und β-Benzpinakolins

von

**Friedrich Wertheimer.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Oktober 1905.)

Auf Anregung des Herrn Hofrates Lieben unternahm ich die Fortsetzung der von Zincke und Thörner[1] ausgeführten Untersuchung über die beiden isomeren Benzpinakoline. Diese beiden Körper entstehen aus dem bei der Reduktion des Benzophenons resultierenden Benzpinakon

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \!\!> C(OH)-C(OH) <\!\! \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}$$

durch Wasserabspaltung und wurden von den genannten Forschern α- und β-Benzpinakolin genannt. Gestützt auf die Oxydation derselben mit Chromtrioxyd in Eisessiglösung und die Einwirkung von alkoholischem Kali, schrieb man den beiden Isomeren, die der Formel $C_{26}H_{20}O$ entsprechen, folgende Struktur zu:

$$\underset{\alpha\text{-Benzpinakolin}}{\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \!\!> \underbrace{C - C}_{O} <\!\! \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}} \quad \text{und} \quad \underset{\beta\text{-Benzpinakolin.}}{\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \!\!> C.CO.C_6H_5.}$$

[1] Berichte der deutschen chem. Ges., *11*, p. 68.

Das α-Benzpinakolin wäre also ein ätherartiges Anhydrid, das β-Benzpinakolin ein Keton. — Meine Aufgabe war es, zu untersuchen, ob das Verhalten dieser Substanzen bei verschiedenen Reaktionen mit dieser Formulierung vereinbart werden kann.

## Theoretischer Teil.

Die von Zincke und Thörner mit Chromtrioxyd in Eisessig ausgeführte Oxydation führte zu einer Spaltung des β-Benzpinakolins in Triphenylcarbinol und Benzoesäure. Die Spaltung eines Ketons verläuft zwar so, daß gewöhnlich die Carbonylgruppe an den kleineren Rest gebunden bleibt, aber es wurde stets die Beobachtung gemacht, daß zum Teil die Spaltung auch an der anderen Bindung der Carbonylgruppe stattfindet, daß also im allgemeinen vier Oxydationsprodukte entstehen. Eine Bildung von Triphenylessigsäure ist aber bei dem erwähnten Oxydationsprozesse nicht bemerkt worden. Dieser Umstand sowohl, als auch die Tatsache, daß bei der Oxydation auch Benzophenon entsteht (dessen Herkunft Zincke und Thörner aus der weiteren Einwirkung von Chromtrioxyd auf das Triphenylcarbinol erklären), sprechen gegen die Ketonformel, während die Bildung von $(C_6H_5)_3C.OH$ und $C_6H_5.COOH$ für diese Struktur spricht.

Bei der Reduktion war nach der Zincke-Thörner'schen Formel für das β-Benzpinakolin ein sekundärer Alkohol

$$(C_6H_5)_3C.CH(OH).C_6H_5$$

zu erwarten. Da von vornherein durch die Elementaranalyse ein Beweis für eine eventuelle Neubildung nicht zu gewärtigen war, weil bei dem hochmolekularen Körper eine Addition von 2H-Atomen nur eine sehr geringe Änderung des Prozentgehaltes der Bestandteile bedingt, so mußte als Kriterium für das Entstehen eines Reduktionsproduktes die Acetylierung gelten. Die Versuche zeigten, daß das β-Benzpinakolin bei der Reduktion unverändert geblieben war, während Ketone allgemein verhältnismäßig leicht zu den entsprechenden sekundären Alkoholen reduzierbar sind.

Als Einwirkungsprodukt von Zinkäthyl auf das β-Benzpinakolin gibt Delacre[1] einen Alkohol

$$(C_6H_5)_2 . CH . C(OH) . (C_6H_5)_2$$

an, der bei der Oxydation mit $CrO_3$ in Benzaldehyd und Triphenylmethan zerfällt. Abgesehen davon, daß es unwahrscheinlich ist, daß bei der Oxydation dieses symmetrischen Körpers ein Triphenylderivat entstehen sollte, widerspricht diese Angabe auch der allgemeinen Regel, nach der Zinkäthyl auf Ketone wirkt und nach der die Bildung eines tertiären Alkohols zu erwarten war:

$$\begin{array}{c} C_6H_5\ \ C_6H_5\ \ C_6H_5 \\ \diagdown\ |\ \diagup \\ C \\ | \\ CO \\ | \\ C_6H_5 \end{array} + Zn\begin{array}{l} \diagup C_2H_5 \\ \diagdown C_2H_5 \end{array} = \begin{array}{c} C_6H_5\ \ C_6H_5\ \ C_6H_5 \\ \diagdown\ |\ \diagup \\ C \\ | \\ C\begin{array}{l} \diagup O\text{-}Zn\text{-}C_2H_5 \\ \diagdown C_2H_5 \end{array} \\ | \\ C_6H_5 \end{array} + 2H_2O =$$

$$= \begin{array}{c} C_6H_5\ \ C_6H_5\ \ C_6H_5 \\ \diagdown\ |\ \diagup \\ C \\ | \\ C\begin{array}{l} \diagup OH \\ \diagdown C_2H_5 \end{array} \\ | \\ C_6H_5 \end{array} + C_2H_6 + Zn(OH)_2 .$$

Bei der Wiederholung dieser Reaktion unter identischen Bedingungen erhielt ich aber weder den tertiären Alkohol noch das von Delacre angegebene Produkt, sondern das β-Benzpinakolin verhielt sich gegenüber dem Zinkäthyl völlig indifferent. Auch die für die Identifizierung eines Ketons wichtige Bildung eines Oxims, Phenylhydrazons (schon von Zincke und Thörner beobachtet) und einer Bisulfitverbindung tritt nicht ein.

Faßt man dies alles zusammen, so ergibt sich folgendes: Das β-Benzpinakolin verhält sich in keinem Falle wie ein Keton, bis auf die Oxydation, welche die Anwesenheit einer

[1] In einer Privatmitteilung an Beilstein.

Carbonylgruppe zwar nicht ausschließt, aber die wichtige Frage nach dem Fehlen der Triphenylessigsäure und der gleichzeitigen Bildung von Benzophenon nicht aufklärt, und die Spaltung mit alkoholischem Kali, die zu Triphenylmethan und Benzoesäure führt. Da außerdem das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe mit Rücksicht auf die Unmöglichkeit, eine Acetylverbindung herzustellen, nicht angenommen werden kann, so bleibt für das β-Benzpinakolin nur die Oxydformel übrig, die nach den Untersuchungen Lieben's[1] über Pinakone und Pinakoline zu erwarten war und die man auch für das α-Benzpinakolin angenommen hat. Doch dürfte es sich nicht um ein 1, 2-Oxyd handeln, da sich daraus durch Erhitzen mit $H_2O$ auf hohe Temperatur das Benzpinakon nicht mehr regenerieren läßt, sondern um ein anderes Oxyd, dem vielleicht folgende Struktur beizumessen ist:

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5 & & C_6H_5 \\ | & & | \\ C & \text{———} & CH \\ | \searrow & & | \\ | & O & | \\ | & \searrow & | \\ C_6H_5 & & C_6H_4. \end{array}$$

Worauf der Unterschied zwischen den beiden Benzpinakolinen beruht, konnte wegen der großen Widerstandsfähigkeit dieser Körper nicht ermittelt werden; aber die leichte Umwandelbarkeit des α- in das β-Benzpinakolin sowie der Umstand, daß man aus beiden dasselbe Tetranitroderivat[2] erhält, erlauben den Schluß auf eine ziemlich gleichartige chemische Konstitution.

## Experimenteller Teil.

Das Ausgangsprodukt stellte ich mir sowohl nach der Methode von Zincke und Thörner durch Reduktion von Benzophenon (aus der chemischen Fabrik von C. A. F. Kahlbaum, Berlin) mit Zink und Schwefelsäure in alkoholischer

---

1 Monatshefte für Chemie, *26* (1905), Jännerheft.

2 Liebig's Annalen, *296*, p. 237 (Biltz).

Lösung, als auch nach einer von Paal[1] angegebenen Methode dar, nämlich durch Eintragen von $CH_3COCl$ in eine mit Zinkstaub versetzte ätherische Lösung von Benzophenon. Quantitativ sind die Ausbeuten nach beiden Methoden ungefähr gleich, doch stellt sich das Verhältnis, in dem α- neben β-Benzpinakolin entsteht, nach der Paal'schen Darstellungsweise bedeutend günstiger. Die Menge des entstandenen α-Benzpinakolins beträgt höchstens 20 bis 25% der ganzen Ausbeute und dies nur dann, wenn man beiläufig drei Viertel des theoretisch berechneten Chloracetyls anwendet, wie ich durch zahlreiche Versuche feststellte. Die Trennung und Reindarstellung der beiden Isomeren gestaltet sich wegen der nahezu gleichen Löslichkeit in den angewendeten Solventien sehr mühevoll und langwierig. Sie gelingt am besten nach der von Delacre[2] angegebenen fraktionierten Kristallisation aus heißem Eisessig. Zu erwähnen ist noch, daß bei der Herstellung der Benzpinakoline in geringer Menge ein grüngelber, wahrscheinlich der Reihe der Triphenylderivate angehörender Farbstoff entsteht, der den Kriställchen hartnäckig anhaftet und sich weder durch anhaltendes Erhitzen der alkoholischen Lösung mit ausgeglühter Tierkohle noch durch wiederholtes Umkristallisieren entfernen läßt. Hingegen gelingt die Reinigung leicht, wenn man die Kristalle in Chloroform auflöst und die konzentrierte Lösung mit heißem Weingeist überschichtet. Durch allmähliche Diffusion und Abkühlung der beiden Flüssigkeiten kristallisiert das Pinakolin an der Trennungsfläche rein aus. Das α-Benzpinakolin schmilzt bei 203° C., das β-Benzpinakolin bei 178·5° C. Im kristallisierten Zustande sind beide rein weiß, geschmolzen jedoch dunkelgelb bis hellbraun. Beim Erstarren tritt die ursprüngliche Farbe wieder auf. Sehr merkwürdig ist es, daß das Gemenge, welches man nach den genannten Darstellungsweisen erhält, regelmäßig einen Schmelzpunkt von 158·5 bis 159° C. zeigte, so daß dieses von den Entdeckern zuerst für das α-Benzpinakolin gehalten wurde, bis später die Trennung durch fraktionierte Kristallisation gelang.

---

[1] Berichte der deutschen chem. Ges., *17*, p. 911.
[2] In einer Privatmitteilung an Beilstein, III., 264.



Eine diesbezügliche Untersuchung wurde in folgender Weise ausgeführt.

In einer Eprouvette, die in ein Kölbchen eingeschmolzen war, und ein in Fünftelgrade geteiltes Thermometer und einen Rührer aus Silberdraht trug, wurde mittels konzentrierter $H_2SO_4$ als Heizflüssigkeit eine gewogene Menge β-Benzpinakolin geschmolzen und die Erniedrigung des Erstarrungspunktes durch kleine, ebenfalls gewogene Mengen von α-Benzpinakolin, welches in Form von Pastillen eingetragen wurde, bestimmt, hierauf die Gefrierpunktsdepression von α-Benzpinakolin durch kleine Quantitäten des β-Körpers in analoger Weise ermittelt. Die Ausführung ergab nachstehendes Resultat:

I.

| β-Benzpin. | α-Benzpin. | Im ganzen α-Benzpin. | In 100 Teilen β-Bp. | In 100 Teilen α-Bp. | Schmelzp. |
|---|---|---|---|---|---|
| 0·8040 *g* | — | — | 100 | — | 178·4° |
| 0·8040 | 0·0458 *g* | 0·0458 *g* | 94·6 | 5·4 | 175·2 |
| 0·8040 | 0·0426 | 0·0884 | 90·1 | 9·9 | 172·2 |
| 0·8040 | 0·0355 | 0·1239 | 86·7 | 13·3 | 169·0 |
| 0·8040 | 0·0440 | 0·1679 | 82·8 | 17·2 | 164·4 |
| 0·8040 | 0·0375 | 0·2054 | 79·7 | 20·3 | 163·2 |
| 0·8040 | 0·0424 | 0·2478 | 76·4 | 23·6 | 162·0 |
| 0·8040 | 0·0491 | 0·2969 | 73·0 | 27·0 | 158·6 |
| 0·8040 | 0·0430 | 0·3399 | 70·3 | 29·7 | 155·0 |

II.

| α-Benzpin. | β-Benzpin. | Im ganzen β-Benzpin. | In 100 Teilen α-Bp. | In 100 Teilen β-Bp. | Schmelzp. |
|---|---|---|---|---|---|
| 0·5875 *g* | — | — | 100 | — | 199° |
| 0·5875 | 0·0547 *g* | 0·0547 *g* | 91·5 | 8·5 | 192·4 |
| 0·5875 | 0·0376 | 0·0923 | 86·4 | 13·6 | 188·8 |
| 0·5875 | 0·0412 | 0·1335 | 81·5 | 18·5 | 185·6 |
| 0·5875 | 0·0515 | 0·1850 | 76·1 | 23·9 | 181·8 |
| 0·5875 | 0·0433 | 0·2283 | 73·1 | 27·9 | 177·2 |
| 0·5857 | 0·0367 | 0·2650 | 68·9 | 31·1 | 173—175? |

Zu diesem Versuch ist folgendes zu bemerken: Das in Tabelle I bei 158·6° schmelzende Gemisch entspricht tatsächlich der Zusammensetzung, in der das α-Benzpinakolin neben dem β-Benzpinakolin entsteht (meine Ausbeute betrug 20 bis 25% an α-Benzpinakolin). Bei Tabelle II konnte ich den Schmelzpunkt 158° nicht erreichen, da bei einer Zusammensetzung von zirka 30 Teilen β-Benzpinakolin in 100 Teilen das Gemisch nicht plötzlich bei bestimmter Temperatur, sondern innerhalb eines Intervalles von 10° allmählich erstarrt. Schließlich erwähne ich noch, daß die angeführten Daten nicht absolut genau sind und sein können, da sich das α-Benzpinakolin bei oftmaligem Schmelzen teilweise unter Bildung von $C_6H_5COC_6H_5$ zersetzt (weshalb ich bei der dritten Bestimmung des Erstarrungspunktes von reinem α-Benzpinakolin bereits eine Temperatur von 199° C. erhielt), ferner weil die Masse in geringem Maße sublimiert und durch den Rührer kleine Partikelchen in obere kältere Partien der Eprouvette verschleppt werden und dadurch für die Operation nicht mehr in Betracht kommen.

### Versuch der Oxydation mit $KMnO_4$.

Da die Oxydation der Benzpinakoline mit $CrO_3$ bereits von Zincke und Thörner ausgeführt wurde, machte ich den Versuch, dieselben mit $KMnO_4$ zu oxydieren. Zu diesem Zwecke wurden 2 *g* α-Benzpinakolin sehr fein gepulvert, in Wasser suspendiert und mit der auf Abgabe von 1 O berechneten Menge von $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lösung versetzt. Da bei Zimmertemperatur keine Entfärbung eintrat, erhitzte ich durch 16 Stunden am Wasserbade, worauf sich eine ganz kleine Menge $MnO_2$ ausschied. Das überschüssige $KMnO_4$ wurde mit Sulfitlauge entfernt, der ausgeschiedene Braunstein mit dem unveränderten Pinakolin abfiltriert und das Filtrat ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb kein Rückstand übrig. Der Filterinhalt wurde mit Alkohol ausgekocht, die Lösung durch einen Heißwassertrichter abgegossen, worauf sich beim Abkühlen ein weiß kristallisierender Körper abschied. Der Schmelzpunkt war 203°. Bei der Verbrennungsanalyse lieferten:

0·1246 *g* Substanz 0·4086 *g* $CO_2$ und 0·0658 *g* $H_2O$.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{26}H_{20}O$ |
|---|---|---|
| C........ | 89·44 | 89·65 |
| H........ | 5·87 | 5·74 |
| O........ | 4·69 | 4·60 |

Es war somit das unveränderte Ausgangsprodukt. In derselben Weise wurde der Oxydationsversuch mit dem β-Benzpinakolin durchgeführt und lieferte dasselbe negative Resultat. Die Analyse, welche trotz des übereinstimmenden Schmelzpunktes (178°) gemacht wurde, ergab folgende Zahlen:

0·1139 *g* Substanz lieferten 0·3730 *g* $CO_2$ und 0·0606 *g* $H_2O$.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{26}H_{20}O$ |
|---|---|---|
| C........ | 89·32 | 89·65 |
| H ....... | 5·91 | 5·74 |
| O........ | 4·77 | 4·60 |

## Die Reduktion.

Diese wurde sowohl mit Aluminiumamalgam als mit Zinkstaub in Eisessig ausgeführt.

3 *g* α-Benzpinakolin wurden in heißem Alkohol gelöst und mit der dreifachen Menge des berechneten Aluminiumamalgams durch 3 Tage am Rückflußkühler erhitzt, wobei durch einen Tropftrichter langsam Wasser in dem Maße hinzugefügt wurde, als die Reaktion fortschritt. Nach Unterbrechung der Einwirkung wurde heiß vom ausgeschiedenen $Al(OH)_3$ abfiltriert und die im Filtrate nach dem Abkühlen ausgeschiedenen Kristalle, welche die Form des Ausgangsproduktes zeigten, durch mehrfaches Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt. Schmelzpunkt 203°. Bei der Verbrennung lieferten:

0·1533 *g* Substanz 0·5054 *g* $CO_2$ und 0·0745 *g* $H_2O$.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{26}H_{28}$ |
|---|---|---|
| C........ | 89·79 | 89·65 |
| H........ | 5·40 | 5·74 |
| O........ | 4·81 | 4·60 |

Derselbe Versuch, mit β-Benzpinakolin angestellt, ergab ebenfalls das unveränderte Ausgangsprodukt. Es wurde durch die Kristallform und den Schmelzpunkt (178°) identifiziert.

Der Versuch, die Pinakoline mit Zinkstaub zu reduzieren, wurde in folgender Weise ausgeführt:

5 *g* des β-Benzpinakolins wurden in 200 *g* Eisessig gelöst und unter allmählichem Hinzufügen der 12- bis 15fachen Menge Zinkstaubes im Ölbade durch 3 Tage auf 130° erhitzt. Die Reaktion war von lebhafter $H_2$-Entwicklung begleitet. Hierauf wurde die Lösung vom rückständigen Zinkstaub in Wasser abgegossen, um das Zinkacetat in Lösung zu bringen; die durch das Wasser ausgefällte Kristallmasse wurde abgesaugt, aus Alkohol mehrmals umkristallisiert und der Schmelzpunktsbestimmung unterworfen. Diese ergab 178°, eine Reduktion war nicht eingetreten.

Dasselbe Resultat erhielt ich auch bei dem Versuch, α-Benzpinakolin zu reduzieren; es entstand auch hier kein Reduktionsprodukt, wohl aber eine bei 159° schmelzende Kristallmasse, die sich durch fraktionierte Kristallisation in α- und β-Benzpinakolin zerlegen ließ. Durch die Behandlung mit Zinkstaub in Eisessiglösung tritt also nur eine partielle Umwandlung des α- in das β-Benzpinakolin ein.

## Versuch einer Acetylierung.

Ich versuchte hierauf, von den durch Behandlung mit Aluminiumamalgam erhaltenen Körpern, wiewohl Kristallform und Schmelzpunkt auf die unveränderten Ausgangsprodukte hinwiesen, eine Acetylverbindung zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurden je 2 *g* der betreffenden Produkte mit der achtfachen Menge Essigsäureanhydrid und 1·5 *g* entwässertem Natriumacetat in einem kleinen, oben zugeschmolzenen

Fraktionierkölbchen, dessen Ansatzrohr nach aufwärts gerichtet war, durch 12 Stunden im Ölbad auf 137° erhitzt. Sodann wurde das zugeschmolzene Ende abgesprengt und das Gemenge in kaltes Wasser gegossen. Es schieden sich weiße, ölige Tropfen ab, die augenblicklich erstarrten. Nach dem Filtrieren und Auswaschen mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion wurde der Filterrückstand in heißem, 96prozentigem Alkohol gelöst. Beim Abkühlen schieden sich weiße Kristalle ab, die bereits nach der Form als unverändertes Ausgangsmaterial zu erkennen waren. Die Schmelzpunktsbestimmung ergab auch 203°, beziehungsweise 178°.

## Einwirkung von Zinkäthyl.

Eine dickwandige Röhre aus Jenaer Glas wurde sorgfältig getrocknet und mit 1 *g* α-Benzpinakolin, 20 $cm^3$ durch Destillation über Natrium und $P_2O_5$ vollständig getrockneten Äthers und mit einem kleinen Überschusse von $Zn\langle {C_2H_5 \atop C_2H_5}$ (in einem Glaskügelchen) beschickt. Das Rohr wurde sodann mit einer Einschnürung versehen und die Luft durch einen raschen $CO_2$-Strom, der durch ein bis auf den Boden der Bombe reichendes Glasröhrchen geleitet wurde, verdrängt. Nachdem dies geschehen war, wurde das Zinkäthylkügelchen zertrümmert, das Röhrchen über die Einschnürung emporgezogen und an dieser unter beständiger Zuführung von $CO_2$ das Zuschmelzen vollzogen. Da bei Zimmertemperatur keine Einwirkung zu beobachten war, wurde durch 8 Stunden im Schießofen auf 130 bis 140° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres zeigte sich kein Druck und die Untersuchung lehrte, daß sowohl das Pinakolin als das Zinkäthyl unverändert geblieben waren. Letzteres wurde durch Wasser, das unter Einleitung von $CO_2$ hinzugefügt wurde, zerstört. Nachdem die $C_2H_6$-Entwicklung beendet war, wurden die festen Körper [$Zn(OH)_2$ und unverändertes α-Benzpinakolin] mit Äther aus dem Rohre herausgespült, im Wasserbade zur Trockene eingedampft, der Rückstand in heißem Alkohol aufgenommen, wodurch das $Zn(OH)_2$ abgetrennt wurde. Das durch mehrmaliges Umkristallisieren

aus Alkohol gereinigte Produkt ergab den Schmelzpunkt 203°. Eine Einwirkung von $Zn\begin{matrix} \diagup C_2H_5 \\ \diagdown C_2H_5 \end{matrix}$ auf das β-Benzpinakolin, die in gleicher Weise versucht wurde, findet ebenfalls nicht statt, da man auch hier das unveränderte Ausgangsprodukt zurückerhält.

## Oximierung.

5 *g* α-Benzpinakolin wurden in alkoholischer Lösung mit 1 *g* Hydroxylaminchlorhydrat und 1·5 *g* KOH versetzt und durch 10 Stunden am Rückflußkühler mäßig erwärmt. Die warme Lösung wurde sodann vom ausgeschiedenen KCl abfiltriert und die aus dem Filtrate durch Abkühlung ausgefallenen Kristalle durch Umkristallisieren gereinigt. Der Schmelzpunkt war 203°, also der des Ausgangsproduktes. Es fand somit keine Oximierung statt, ebenso beim β-Benzpinakolin, mit dem der Versuch in gleicher Weise ausgeführt wurde. Da hier der Schmelzpunkt 176·5° war statt 178°, vermutlich durch kleine Verunreinigungen, verbrannte ich den Körper und erhielt dadurch eine Bestätigung des Resultats. Es ergaben nämlich:

0·0998 *g* Substanz 0·3274 *g* $CO_2$ und 0·0525 *g* $H_2O$.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{26}H_{20}O$ |
|---|---|---|
| C........ | 89·50 | 89·65 |
| H........ | 5·84 | 5·74 |
| O........ | 4·66 | 4·60 |

## Einwirkung von Wasser.

1 *g* α-Benzpinakolin wurde mit 20 $cm^3$ destillierten Wassers im zugeschmolzenen Rohre durch 10 Stunden auf 190 bis 200° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde abfiltriert, durch heißen Alkohol in Lösung gebracht und durch Abkühlung kristallisiert. Schmelzpunkt 203°, somit unverändertes Ausgangsprodukt.

Derselben Einwirkung wurde auch das β-Benzpinakolin ausgesetzt. Die abgeschiedenen Kristalle zeigten bereits nach einmaligem Umkristallisieren den Schmelzpunkt 178°.

### Einwirkung von alkoholischem Kali.

Zum Schlusse wiederholte ich zur Kontrolle noch den Versuch der Einwirkung von alkoholischem Kali auf β-Benzpinakolin, die zur Spaltung desselben in $(C_6H_5)_3CH$ und $C_6H_5CO_2H$ führt. Zu diesem Zwecke wurden 5 *g* des Körpers mit starkem alkoholischen Kali durch 10 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Hierauf wurde der Alkohol abdestilliert und der Rückstand mit Wasser digeriert. Ungelöst blieb $(C_6H_5)_3CH$, welches abfiltriert und aus Äther umkristallisiert wurde. Schmelzpunkt 93°. Die wässerige Lösung wurde mit HCl angesäuert und die $C_6H_5CO_2H$ mit Äther extrahiert. Nach zweimaligem Umkristallisieren zeigte sie den Schmelzpunkt 121°. Die Verbrennungsanalysen lieferten nachstehende Resultate.

0·1136 *g* $(C_6H_5)_3CH$ gaben 0·3874 *g* $CO_2$ und 0·0679 *g* $H_2O$.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{19}H_{16}$ |
|---|---|---|
| C........ | 93·01 | 93·44 |
| H........ | 6·65 | 6·55 |

0·0866 *g* $C_6H_5CO_2H$ gaben 0·2170 *g* $CO_2$ und 0·0389 *g* $H_2O$.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_7H_6O_2$ |
|---|---|---|
| C........ | 68·36 | 68·85 |
| H........ | 4·99 | 4·92 |
| O........ | 26·65 | 26·23 |

Auf α-Benzpinakolin wirkt alkoholisches Kali nicht ein.

---

Am Ende meiner Ausführungen ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrat Prof. Lieben, und Prof. C. Pomeranz für ihr Interesse und ihren Rat meinen besten Dank auszusprechen.

---

# Über die Einwirkung des Acetons auf Alkalisulfite

von

**V. Rothmund.**

Aus dem physikalisch-chemischen Institute der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Oktober 1905.)

So lange bekannt auch die Tatsache der Verbindungsfähigkeit der Aldehyde und Ketone mit dem Natriumbisulfit ist, so blieb es doch bis in die letzten Jahre unentschieden, ob diese Fähigkeit auf den festen Zustand beschränkt ist oder ob die fraglichen Verbindungen auch in Lösung zu existieren vermögen.

Zwei gänzlich verschiedene praktische Erfahrungen sind es gewesen, durch deren genauere Verfolgung sich Anhaltspunkte für die Existenz derartiger Verbindungen auch in Lösung ergeben haben. Die eine war die im Jahre 1896 von den Brüdern Lumière und A. Seyewetz[1] entdeckte Tatsache, daß man in photographischen Entwicklern das Alkali durch Aceton oder auch Formaldehyd ersetzen kann, wenn der Entwickler ein Alkalisulfit enthält. Die Entdecker gaben dafür folgende Erklärung: Das als Reduktionsmittel wirkende Phenol des Entwicklers, z. B. das Hydrochinon, verbindet sich mit einem Teile des Alkalis des Sulfits und das dadurch entstandene Bisulfit lagert sich an das Keton oder den Aldehyd an. Die Annahme, daß die Anwesenheit des Phenols zum Eintritte der Reaktion unerläßlich sei, ist indes nicht zutreffend, vielmehr findet man, daß eine Reaktion zwischen dem neutralen

---

[1] Bull. soc. chim., *15*, 1164 (1896).

Sulfit und dem Keton auch ohne Gegenwart einer Säure unter Bildung von freiem Alkali eintritt, so daß die von Lumière und Seyewetz gegebene Reaktionsgleichung:

$$2\,\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CO + 2\,Na_2SO_3 + C_6H_4\!\!<\!\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} =$$

$$= 2(NaHSO_3 . CH_3—CO—CH_3) + C_6H_4\!\!<\!\begin{matrix}ONa\\ONa\end{matrix}$$

richtiger durch die folgende ersetzt wird:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CO + \overline{\overline{SO}}_3 + H_2O = (C_3H_6O)\overline{H}SO_3 + O\overline{H}.$$

Gegen diese Auffassung sind von Eichengrün[1] verschiedene Einwände gemacht und dem Aceton an sich basische Eigenschaften zugeschrieben worden. Die letztere Annahme war eigentlich schon vor ihrer Aufstellung durch Lumière und Seyewetz[2] widerlegt worden, indem dieselben zeigten, daß die Ketone und Aldehyde nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von Alkalisulfit wirksam sind; ersetzt man sie durch Acetate oder Phosphate, so kann man mit dem Aceton keinen Entwickler erhalten. Die von Eichengrün zum Beweise des Gegenteiles angegebenen Versuche haben Lumière und Seyewetz als nicht beweiskräftig erwiesen und das gleiche für seine anderen Einwände gezeigt. Daß es z. B. nichts gegen die Anschauung der französischen Forscher beweist, wenn eine Isolierung der Bisulfitverbindung nicht gelang, ist wohl selbstverständlich.

Wenn nun somit auch die von den Entdeckern gegebene Erklärung der Wirksamkeit der Ketone oder Aldehyde in sulfithaltigen Entwicklern einen ziemlich hohen Grad von Wahrscheinlichkeit erhalten hatte, so war sie doch nicht direkt bewiesen, und viele Punkte blieben noch ungeklärt. Es war vorauszusehen, was auch von E. Englisch[3] hervorgehoben

---

[1] Eder's Jahrbuch, 1903, p. 499.

[2] Eder's Jahrbuch, 1903, p. 499 u. f.; 1904, p. 456 bis 458. — Zeitschr. für wissensch. Photographie, Photophysik und Photochemie, I, 283 (1903).

[3] Zeitschr. für wissensch. Photographie etc., *1*, 283 (1903).

wurde, daß die Frage »durch die alte Chemie nur schwer gelöst werden könnte«. Es ist offenbar erforderlich, die Gleichgewichts- und Dissoziationsverhältnisse der in Frage kommenden Stoffe kennen zu lernen. Auch ohne Rücksicht auf die Anwendung in der photographischen Praxis ist die Frage nach der Existenz und dem Verhalten der Bisulfitverbindungen in Lösung und nach der Ursache, wieso ein indifferenter Stoff eine neutrale Lösung alkalisch machen kann, von Interesse.

Die zweite Erfahrung aus der Praxis, welche zur Untersuchung und zur Lösung der Frage nach der Existenz der aldehyd- und ketonschwefeligen Säuren die Anregung gegeben hat, ergab sich bei der Analyse des Weines. Es zeigte sich nämlich, daß man hier bei der jodometrischen Bestimmung der schwefeligen Säure zu unrichtigen Resultaten kommt, und dies war von Schmitt und Ripper auf das Vorhandensein von aldehydschwefeliger Säure zurückgeführt worden. Doch ist es erst vor kurzem W. Kerp[1] gelungen, den direkten Nachweis dafür zu führen. In einer ausführlichen Untersuchung wurde von ihm gezeigt, daß die Ketone und Aldehyde auch in Lösung zum Teil in sehr erheblichem Betrage mit den Alkalisulfiten verbunden sind; die Tatsache, daß diese Verbindungen nicht auf Jodlösung reagieren, ermöglichte es ihm, die freie schwefelige Säure und somit auch die Gleichgewichtskonstante und Reaktionsgeschwindigkeit des Vorganges zu ermitteln. Auch durch Gefrierpunktsbestimmungen an Lösungen von Acetaldehyd und schwefeliger Säure wurde die Bildung einer Verbindung beider Stoffe in Lösung nachgewiesen. Die Frage, ob auch mit dem neutralen Sulfit eine Reaktion stattfindet, ist von Kerp nicht berührt worden.

## Alkalimetrische Versuche.

Da die Entwickler, wie Hydrochinon, Pyrogallol etc., nur in alkalischer Lösung ein ausreichend hohes Reduktionspotential haben, um brauchbar zu sein, so mußte von vornherein

[1] Zur Kenntnis der gebundenen schwefeligen Säuren. Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte, Bd. XXI, p. 40 (1904).

angenommen werden, daß das Keton und das Sulfit Hydroxylion zum mindesten etwa in der Menge bilden, wie es im Alkalicarbonat vorhanden ist. Man kann sich leicht von der Alkaleszenz der Lösungen überzeugen. Die Lösung des neutralen Natriumsulfits wird von Phenolphtaleïn ganz schwach gerötet; entfärbt man sie nun mit einigen Tropfen Säure und fügt dann Aceton hinzu, so tritt sofort eine intensive Rotfärbung auf.[1] Es ist aber dann, wenigstens beim Aceton, nicht mehr möglich, mit Säure scharf zurückzutitrieren; der Umschlag wird verwaschen. Letzteres hängt mit der teilweisen Spaltung der acetonschwefeligen Säure in der Lösung zusammen und ist beim Formaldehyd, bei dem dieselbe gering ist, nicht mehr der Fall. Man sieht auch leicht, daß die Reaktion keine momentane ist. Wenn man nach dem Zusatze des Ketons sofort Säure hinzufügt bis gerade zur Entfärbung, so tritt dann nach kurzer Zeit die Farbe wieder auf.

Bekanntlich ist die schwefelige Säure bei der Titration mit Phenolphtaleïn zweibasisch, bei Verwendung der stärker sauren Indikatoren, wie Methylorange oder Nitrophenol, einbasisch. Auf die Titration mit den letztgenannten Indikatoren haben die Ketone oder Aldehyde nicht den geringsten Einfluß. Es geht daraus hervor, daß die Einwirkung des Ketons sich nur auf die Dissoziation des zweiten H-Ions erstreckt.

So viel kann man durch die alkalimetrische Titration erfahren. Einen genaueren Einblick in das Verhalten der fraglichen Lösung liefern physikalisch-chemische Messungen.

## Elektrische Leitfähigkeit.

Setzt man zu einer Lösung des neutralen Sulfits geringe Mengen Aceton, so ändert sich dadurch die Leitfähigkeit nicht merklich; bei größeren Zusätzen tritt dann eine Verminderung

[1] Ähnliche Beobachtungen hat F. Tiemann (Berl. Ber., *31*, 3315, 1898) für das Zitral mitgeteilt. Vor kurzem ist ferner von Seyewetz auf dies Verhalten der Aldehyde eine sehr einfache und brauchbare Methode zur maßanalytischen Bestimmung von Formaldehyd, beziehungsweise Acetaldehyd begründet worden. (Seyewitz und Gibello, Bull. soc. chim. [3] *31*, 691 [1905]. Seyewitz und Bardin, ebenda *33*, 1000 [1905].)



derselben auf. Dieselbe ist aber von gleicher Größenordnung wie die bei andern Neutralsalzen von Arrhenius[1] beobachtete; sie ist also nicht auf eine Reaktion des Acetons, sondern nur auf die Verminderung der Beweglichkeit der Ionen infolge der Veränderung des Lösungsmittels zurückzuführen. Aus der Reaktionsgleichung:

$$\overline{\overline{SO}}_3 + C_3H_6O + H_2O \rightleftarrows \overline{SO}_3H(C_3H_6O) + \overline{OH} \qquad (1)$$

ergibt sich, daß bei dem fraglichen Vorgang ein zweiwertiges Ion durch zwei einwertige ersetzt wird; dieser Vorgang ist nur dann auf die Leitfähigkeit von Einfluß, wenn der Dissoziationsgrad oder die Wanderungsgeschwindigkeit der auftretenden Ionen verschieden sind. Letzteres ist hier der Fall, und so müßte sich die große Wanderungsgeschwindigkeit des OH-Ions durch vermehrte Leitfähigkeit bemerklich machen, wenn die Reaktion sich auf einen erheblichen Bruchteil der vorhandenen Stoffe erstreckte. Die Versuche zeigen also, daß die Reaktion jedenfalls nur in geringem Maße vor sich geht; wir werden später sehen, daß die Rechnung zu dem gleichen Ergebnisse führt.

Charakteristisch verschieden davon ist das Verhalten der freien schwefeligen Säure. Setzt man dieser ein Keton oder einen Aldehyd zu, so findet eine Zunahme der Leitfähigkeit statt, die jedoch nicht momentan verläuft, sondern erst nach ungefähr einer Stunde ihr Ende erreicht. Setzt man größere Mengen des Ketons oder Aldehyds hinzu, so beobachtet man anfangs eine geringe Verminderung der Leitfähigkeit, dann aber ebenfalls ein starkes Ansteigen weit über den ersten Wert hinaus. Die Verminderung rührt offenbar wieder von der Abnahme der Ionenbeweglichkeit im veränderten Lösungsmittel her, die nachfolgende Zunahme beweist, daß die elektrolytische Dissoziation des Additionsproduktes diejenige der schwefeligen Säure sehr erheblich übertrifft.

In den folgenden Tabellen sind einige Messungen wiedergegeben. Die Ausführung geschah nach der Kohlrausch'schen Methode; das Elektrodengefäß war geschlossen und von der

---

[1] Zeitschr. für phys. Chemie, *9*, 487 (1892).

Form, wie in »Das Leitvermögen der Elektrolyte« von F. Kohlrausch und L. Holborn unter Fig. 2 auf p. 14 angegeben. Zuerst wurde die schwefelige Säure allein gemessen; diese Zahlen finden sich in den ersten Horizontalreihen der folgenden Tabellen. Hierauf wurden gewogene Mengen Aceton zugegeben und die dadurch hervorgerufene Veränderung der Leitfähigkeit mit der Zeit verfolgt. Sämtliche Messungen wurden bei 25° ausgeführt. In den beiden ersten Spalten sind die Konzentrationen, ausgedrückt in Mol im Liter, angegeben, in der dritten die molekulare Leitfähigkeit in reziproken Ohm und in der vierten die Zeit in Minuten, die seit dem Einbringen des Acetons verflossen ist.

Tabelle I.

| Konzentration | | Molekulare | |
|---|---|---|---|
| der $H_2SO_3$ | des Acetons | Leitfähigkeit | Zeit |
| 0·0562 | — | 157·5 | — |
| » | 0·0454 | 161·9 | 1 |
| » | » | 166·2 | 2 |
| » | » | 179·9 | 5 |
| » | » | 188·5 | 7 |
| » | » | 200·1 | 11 |
| » | » | 210·2 | 15 |
| » | » | 216·2 | 21 |
| » | » | 221·0 | 28 |
| » | » | 224·5 | 36 |
| » | » | 227·6 | 56 |
| » | » | 228·3 | 58 |

Tabelle II.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 0·01405 | — | 242·1 | — |
| » | 0·0345 | 242·0 | 1 |
| » | » | 252·9 | 5 |
| » | » | 265·0 | 10 |
| » | » | 274·0 | 15 |
| » | » | 282·7 | 20 |
| » | » | 290·2 | 25 |
| » | » | 305·0 | 35 |
| » | » | 307·7 | 45 |
| » | » | 313·5 | 55 |
| » | » | 320·4 | 75 |

Die Leitfähigkeit nimmt also durch Zusatz von Aceton sehr erheblich zu, um dann nach 1 bis 2 Stunden einen Endwert zu erreichen. Die genaue Bestimmung des letzteren ist aber aus diesen Messungen nicht möglich, da nebenher eine andere, freilich wesentlich langsamere Reaktion verläuft. Es findet nämlich eine Zunahme der Leitfähigkeit auch bei der schwefeligen Säure allein statt, was auch Barth[1] beobachtet und auf eine Oxydation an den platinierten Elektroden zurückgeführt hat.

Wenn somit auch eine genaue Berechnung der Stärke der acetonschwefeligen Säure aus diesen Messungen nicht ausführbar ist, so sieht man doch jedenfalls aus den angegebenen Zahlen aufs deutlichste, daß dieselbe sehr viel stärker ist als die schwefelige Säure. Das gleiche ist von Kerp[2] in Bezug auf die aldehydschwefelige Säure aus Gefrierpunktsmessungen geschlossen worden.

Man sieht auch, daß die Reaktion in der verdünnten Lösung wesentlich langsamer abläuft als in der stärkeren. Es handelt sich also, was ja auch aus der Reaktionsgleichung hervorgeht, um einen Vorgang von wenigstens zweiter Ordnung. Dies bestätigen auch die Messungen von Kerp für die aldehydschwefelige Säure. Aus der von ihm unter 4*a* mitgeteilten Versuchsreihe mit $^1/_{100}$ normaler Lösung läßt sich die Geschwindigkeitskonstante für die bimolekulare Reaktion berechnen. Diese ist bekanntlich gegeben durch die Gleichung:

$$k = \frac{x}{ta(a-x)},$$

worin $a$ die ursprünglich vorhandene, $x$ die zur Zeit $t$ vorhandene Menge der reagierenden Stoffe bedeutet. In der Tabelle von Kerp ist der Prozentgehalt an freier schwefeliger Säure direkt angegeben, also $\frac{100(a-x)}{a}$, ebenso der Wert von $100\frac{x}{a}$, das ist der Prozentgehalt an aldehydschwefeliger

[1] Zeitschr. für phys. Chemie, *9*, 181 (1892).
[2] L. c.



Säure, $a = \frac{1}{100}$. Auf Grund dieser Daten ist die folgende Tabelle berechnet.

| $t$ | $\frac{100(a-x)}{a}$ | $100\frac{x}{a}$ | $k$ |
|---|---|---|---|
| 2 | 47·52 | 52·48 | 55·2 |
| 15 | 21·82 | 78·19 | 23·8 |
| 30 | 13·18 | 86·82 | 22·0 |
| 45 | 9·29 | 90·71 | 21·7 |
| 75 | 5·94 | 94·06 | 21·1 |
| 105 | 4·86 | 95·14 | 18·6 |
| 135 | 3·46 | 96·54 | 20·7 |
| 165 | 3·24 | 96·76 | 18·1 |
| 195 | 2·70 | 97·30 | 18·4 |

Die Werte der letzten Spalten zeigen, wenigstens innerhalb des Gebietes, in dem es erwartet werden kann, eine annähernde Konstanz.

Dies ist jedoch nur für diese mit $^1/_{100}$ n. Lösungen ausgeführte Versuchsreihe der Fall. Bei den andern, mit stärkeren Lösungen ausgeführten Versuchen ist der Wert erheblich kleiner und variiert stark innerhalb einer Reihe. Es dürfte dies mit der unvollständigen Dissoziation in den stärkeren Lösungen zusammenhängen. Jedenfalls ist aber bei allen stärkeren Lösungen die Geschwindigkeit so groß, daß schon nach wenigen Minuten der Endzustand sehr nahe erreicht ist und daher eine Verwertung dieser Zahlen zur Berechnung der Konstante sehr unsicher.

## Gefrierpunkte.

Zur Bestimmung des Gefrierpunktes verwendete ich den von Beckmann angegebenen Apparat mit elektromagnetischer Rührung.[1] Derselbe ist für diese Versuche offenbar sehr geeignet, weil bei seiner Verwendung die durch Verflüchtigung oder Oxydation leicht auftretenden Fehler vermieden werden.

---

[1] Zeitschr. für phys. Chemie, *44*, 173 (1903).

In der folgenden Tabelle sind die Resultate der Messungen wiedergegeben. In den beiden ersten Spalten stehen die Konzentrationen, in der dritten die beobachtete, in der vierten die berechnete Gefrierpunktserniedrigung; diese berechneten Werte sind erhalten durch Addition der für die schwefelige Säure oder das Sulfit beobachteten und der für das Aceton berechneten Erniedrigung, sie stellen also die Werte dar, die sich ergeben müßten, wenn beide Substanzen nicht miteinander reagierten.

Tabelle IV.

**Schwefelige Säure.**

| Konzentration | | Gefrierpunktserniedrigung | | |
|---|---|---|---|---|
| der $H_2SO_3$ | des Acetons | beob. | | ber. |
| 0·142 | — | 0·385 | | — |
| » | 0·0957 | 0·530 | | 0·567 |
| » | » | 0·521 | nach 12 Minuten | » |
| » | » | 0·496 | » 26 » | » |
| » | » | 0·471 | » 1 Stunde | » |

**Saures Natriumsulfit.**

| $NaHSO_3$ | Aceton | beob. | | ber. |
|---|---|---|---|---|
| 0·483 | — | 1·711 | | — |
| » | 0·0962 | 1·752 | | 1·890 |
| » | 0·270 | 1·869 | | 2·213 |
| » | 0·496 | 1·926 | steigt mit der Zeit langsam an | 2·608 |

**Neutrales Natriumsulfit.**

| $Na_2SO_3$ | Aceton | beob. | ber. |
|---|---|---|---|
| 0·227 | — | 0·950 | — |
| » | 0·1435 | 1·238 | 1·217 |
| » | 0·332 | 1·618 | 1·567 |

Die Versuche zeigen, daß ganz verschiedene Resultate erhalten werden, je nachdem man neutrales Sulfit oder Bisulfit oder freie schwefelige Säure verwendet. Beim neutralen Sulfit

bewirkt ein Zusatz von Aceton eine Erniedrigung, die der berechneten annähernd gleich ist; es hat also den Anschein, als ob das Aceton gar nicht reagierte. Doch wäre dieser Schluß nicht zutreffend, da nach der Reaktionsgleichung (1) durch den Vorgang die Molekelzahl nicht geändert wird.

Der Gefrierpunkt des Bisulfits wird dagegen durch Acetonzusatz nicht mehr stark vermindert, das Aceton also sehr weitgehend addiert.

Auch bei der freien schwefeligen Säure ist aus den Versuchen eine teilweise Anlagerung des Ketons an die Säure und ein Fortschreiten derselben mit der Zeit zu entnehmen. Hier sind aber die Verhältnisse dadurch komplizierter, daß die acetonschwefelige Säure, wie die Leitfähigkeitsversuche ergeben haben, stärker ist als die schwefelige Säure selbst. Dies muß dann wieder eine vermehrte Depression mit sich bringen.

Für die aldehydschwefelige Säure hatte Kerp ein ähnliches Verhalten gefunden und aus diesen Versuchen auf die sehr beträchtliche elektrolytische Dissoziation der aldehydschwefeligen Säure geschlossen. Letztere ist aber im Gegensatze zu der acetonschwefeligen Säure nur sehr wenig in Aldehyd und schwefelige Säure gespalten, wodurch die Verhältnisse hier noch übersichtlicher werden.

Auf drei verschiedenen Wegen, durch eine chemische Methode, durch den Gefrierpunkt und durch die Leitfähigkeit ist die Existenz von Verbindungen der schwefeligen Säure mit Aldehyden und Ketonen auch in verdünnter Lösung nachgewiesen worden. Demnach kann es nicht mehr zweifelhaft sein, daß die von Lumière und Seyewetz gegebene Erklärung der Wirkungsweise des Acetons den Tatsachen entspricht.

Das Überraschende an der Wirkung der Ketone oder Aldehyde ist, daß sie einerseits, nämlich bei neutralen Sulfitlösungen, die Lösung alkalisch machen, daß sie anderseits, wenn sie zu der freien schwefeligen Säure gesetzt werden, deren Azidität erhöhen. Dieser scheinbare Widerspruch findet dadurch seine Erklärung, daß die ketonschwefelige Säure praktisch einbasisch, anderseits aber wesentlich stärker als die schwefelige Säure selbst ist. Ersteres geht daraus hervor, daß

die in Gleichung (1) angegebene Reaktion in merklichem Betrage verläuft. Wäre die Säure zweibasisch und würde also das Ion $SO_3\overline{Ac}H$ Wasserstoffion auch nur in geringer Menge abspalten, so könnte die Lösung nicht merklich alkalisch werden.

Es ist nun von Interesse, den Grad der Alkalität anzugeben, der durch Zusatz eines Ketons zu neutralem Natriumsulfit erzielt werden kann. Die allgemeinen Formeln lassen sich leicht aufstellen, doch sind zur numerischen Berechnung die notwendigen Daten nicht vorhanden.

Es handelt sich um das Gleichgewicht:

$$\bar{S}\bar{O}_3 + Ac + H_2O \rightleftarrows \overline{SO_3}HAc + \bar{O}H. \qquad (1)$$

Ferner kommen folgende Reaktionen in Frage:

$$H\bar{S}O_3 + Ac \rightleftarrows \overline{SO_3}HAc \qquad (2)$$

$$\bar{S}\bar{O}_3 + \overset{+}{H} \rightleftarrows H\bar{S}O_3 \qquad (3)$$

$$\overset{+}{H} + \bar{O}H \rightleftarrows H_2O. \qquad (4)$$

Es liegt hier ein sogenanntes zyklisches Gleichgewicht vor, d. h. es gibt zwei Wege, um aus dem Anfangszustande zum Endzustande zu gelangen, entweder direkt, wie in Gleichung (1) angegeben, oder indirekt, indem die durch die Gleichungen (2) bis (4) ausgedrückten Zwischenstufen durchlaufen werden.[1] Bildet man nun die vier Massenwirkungsgleichungen:

$$\frac{[\bar{S}\bar{O}_3][Ac]}{[S\bar{O}_3H\,Ac][\bar{O}H]} = k_1 \qquad \frac{[\bar{S}\bar{O}_3][\overset{+}{H}]}{[HS\bar{O}_3]} = k_3$$

$$\frac{[H\bar{S}O_3][Ac]}{[S\bar{O}_3H\,Ac]} = k_2 \qquad [\overset{+}{H}][\bar{O}H] = k_4$$

und multipliziert (1) mit (4) und dividiert durch (2) und (3), so ergibt sich

[1] Vergl. van't Hoff, Elektrische Bedingungen des chem. Gleichgewichtes. Kongl. Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar, Bd. 21 (1886), p. 57. — Ostwald's Klassiker, p. 85.

$$\frac{k_1 k_4}{k_2 k_3} = 1.$$

Von diesen Größen ist bekannt

$$k_4 = 1,2.10^{-14},$$

$k_2$ ist von Kerp[1] bestimmt $= 4 \times 10^{-3}$. (Es werden je nach der Konzentration drei verschiedene Werte angegeben, die zwischen $4,57 \times 10^{-3}$ und $3,8 \times 10^{-3}$ liegen.)

Nicht angebbar ist dagegen die Größe $k_3$, die Dissoziationskonstante für das zweite Wasserstoffion der schwefeligen Säure. Unmittelbar aus der Leitfähigkeit läßt sich dieselbe bekanntlich nicht berechnen, da die beiden Dissoziationen einer zweibasischen Säure voneinander unabhängig sind. Nun hat allerdings vor kurzem Wegscheider[2] einen Weg angegeben, auf dem man zu der zweiten Konstanten gelangen kann, wenn man die erste Konstante kennt und die zweite Dissoziationsstufe innerhalb des für Leitfähigkeitsmessungen brauchbaren Verdünnungsbereiches bereits erheblich ist. Letzteres zeigt sich dadurch, daß die für die erste Dissoziation nach dem Verdünnungsgesetze berechnete Konstante mit der Verdünnung ansteigt. Berechnet man nun diese Konstante aus den Messungen von Barth,[3] so zeigt sich ein Abnehmen der Konstante. Es kommen also hier die Ursachen, welche die Ungültigkeit des Massenwirkungsgesetzes für starke Elektrolyte bedingen, stärker zur Geltung als die zweite Dissoziation. Eine Berechnung der letzteren dürfte unter diesen Umständen kaum in einwandfreier Weise ausführbar sein. Aber den Schluß kann man aus der Gleichung ziehen, daß $k_1$ einen sehr erheblichen Wert haben wird, da die Konstante für die zweite Dissoziation der schwefeligen Säure jedenfalls von höherer Größenordnung ist als diejenige des Wassers.

Es bleibt nur noch die auch mit Rücksicht auf die praktische Anwendung nicht unwichtige Frage zu entscheiden, ob

---

1 L. c., p. 81.

2 Sitzungsber. der kaiserl. Akad. der Wissensch., *111*, 441 (1902).

3 L. c.

eine saure oder eine alkalische Lösung für die Existenz der Bisulfitverbindung günstiger ist.

Haben wir eine alkalische Lösung, so wird die Reaktion

$$\bar{S}\bar{O}_3 + Ac + H_2O \rightleftarrows \overline{SO_3H}Ac + \bar{O}H$$

sehr weitgehend im Sinne von rechts nach links verlaufen, da nach dem Obigen die Gleichgewichtskonstante desselben einen hohen Wert hat, und zwar für sämtliche Bisulfitverbindungen, und der Überschuß des OH-Ions einen sehr nahe vollständigen Verlauf in diesem Sinne bewirken wird.

In saurer Lösung kommt dagegen diese Reaktion praktisch überhaupt nicht mehr in Frage; es handelt sich um die beiden folgenden Vorgänge:

$$H\bar{S}O_3 + Ac \rightleftarrows \overline{SO_3H}Ac \qquad (2)$$

$$H_2SO_3 + Ac \rightleftarrows SO_3H_2Ac, \qquad (5)$$

die zusammen mit den Reaktionen

$$\bar{S}\bar{O}_3HAc + \overset{+}{H} \rightleftarrows SO_3H_2Ac \qquad (6)$$

$$S\bar{O}_3H + \overset{+}{H} \rightleftarrows SO_3H_2 \qquad (7)$$

wieder ein zyklisches Gleichgewicht bilden. Daraus folgt, daß

$$\frac{k_2 k_6}{k_5 k_7} = 1;$$

nun wissen wir aus der Leitfähigkeit, daß die ketonschwefeligen Säuren stärker sind als die schwefelige Säure selbst, daß somit $k_6 > k_7$. Es muß also auch $k_5 > k_2$, d. h. das $SO_3H$-Ion wird das Keton in höherem Grade binden als die nicht dissoziierte schwefelige Säure. Somit wird auch ein Überschuß von Säure auf das Bestehen der Bisulfitverbindung ungünstig einwirken. Also ergibt die Theorie, was aus der Erfahrung längst bekannt ist, daß die Bisulfitverbindung sowohl durch Säuren als durch Alkalien zerstört wird. Wenn dies Verhalten auf den ersten Blick an die Wirkung von Säuren oder Alkalien auf Ester erinnert, so darf man nicht vergessen, daß es sich hier um Gleichgewichtszustände, dort um katalytische Vorgänge handelt und daher keine Analogie besteht.

## Zusammenfassung.

Die Existenz einer Verbindung zwischen Aceton und schwefeliger Säure, beziehungsweise dem neutralen und sauren Sulfit konnte auf chemischem, kryoskopischem und elektrischem Wege nachgewiesen und das Fortschreiten der Reaktion mit der Zeit verfolgt werden.

Die entstehende acetonschwefelige Säure ist erheblich stärker als die schwefelige Säure selbst; da sie aber einbasisch ist, so kann sie trotzdem eine neutrale Alkalisulfitlösung alkalisch machen.

Für die Konstante dieses Vorganges wurde die allgemeine Gleichung aufgestellt. Theoretisch konnte gezeigt werden, daß das Additionsprodukt als Ion beständiger ist als die nicht dissoziierte Säure.

# Über das Pinakon aus Äthylphenylketon

von

**Hedwig Stern.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. Oktober 1905.)

Barry[1] erhielt bei der Reduktion des Äthylphenylketons mittels Natriumamalgams in verdünnter alkoholischer Lösung neben dem Phenyläthylcarbinol einen festen Rückstand, den er nicht näher untersuchte, von dem er jedoch annahm, daß er ein Glykol von der Art der Pinakone sei. Auf Veranlassung des Herrn Hofrates Prof. Dr. Ad. Lieben unternahm ich es, dieses vermutliche Pinakon darzustellen und an ihm die Pinakolinumlagerung zu versuchen.

## I. Darstellung des Pinakons.

Ich nahm die Reduktion des Äthylphenylketons nach einem Verfahren vor, das Friedel und R. D. Silva[2] bei der Reduktion des Acetons angewendet haben. 20 *g* des von Kahlbaum bezogenen, chemisch reinen Ketons wurden über eine Lösung von 25 *g* Kaliumcarbonat in 100 *g* Wasser geschichtet. Dann wurden 3·5 *g* metallischen Natriums (die berechnete Menge) in kleinen, dünnen Scheiben vorsichtig und, wenn der Kolben sich erwärmte, unter Wasserkühlung hinzugefügt. Das aufschwimmende gelbe Öl wurde in Äther aufgenommen, über Pottasche getrocknet und durch Destillation vom Äther befreit, das zurückbleibende Reduktionsprodukt der fraktionierten Destillation im

---

[1] Berl. Ber., *6*, 1007.

[2] Berl. Ber., *27*, 454.

Vakuum unterworfen. Bei einem Drucke von 26 *mm* Quecksilber ging als erste Fraktion zwischen 110 und 180° eine bewegliche, nur schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit über, die wesentlich aus Methylphenylketon und Methylphenylcarbinol bestand, denn es gelang mir, einerseits durch Oximierung das Keton aus dem Vorlauf zu isolieren, andrerseits den Alkohol durch seinen Siedepunkt (210°) und seine Oxydierbarkeit zu Methylphenylketon zu identifizieren.

Als zweite Fraktion erhielt ich bei 210° eine zähflüssige, grünlichgelbe Substanz, die schon im Destillationsrohre teilweise erstarrte. Sie wurde in Alkohol gelöst und schied nach dem Abdunsten des Lösungsmittels weiße Kristalle ab, die sich in einer gelben Grundmasse befanden. Durch Waschen mit Petroläther, der wohl die Mutterlauge als Suspension mechanisch mitriß, die Kristalle aber nicht löste, und Abpressen auf Ton rein gewonnen, wurden sie im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet und der Elementaranalyse unterworfen. Diese ergab folgende Zahlen:

I. 0·206 *g* Substanz gaben 0·149 *g* $H_2O$ und 0·601 *g* $CO_2$.
II. 0·1296 *g* Substanz gaben 0·0929 *g* $H_2O$ und 0·3796 *g* $CO_2$.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_{18}H_{22}O_2$ |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | |
| H.... | 8·00 | 7·95 | 8·15 |
| C.... | 79·95 | 79·86 | 80·00 |

Eine nach Bleier-Kohn ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung gab folgendes Resultat:

0·0187 *g* Substanz zeigten, im Dampfe siedenden Naphthalins vergast, eine Druckerhöhung von 86 *mm* Paraffinöl (Konstante für Naphthalin 1147).

Daraus berechnetes Molekulargewicht:

| | | Berechnet für $C_{18}H_{22}O_2$ |
|---|---|---|
| *m*.... | 240 | 270 |

Herr Dr. A. Franke hatte die Liebenswürdigkeit, diese Bestimmung auszuführen, wofür ich ihm an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank ausspreche.

Obige Zahlen deuten auf ein Pinakon:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \diagdown & & \diagup C_6H_5 \\ & C(OH)—C(OH) & \\ C_2H_5 \diagup & & \diagdown C_2H_5 \end{matrix} = C_{18}H_{22}O_2.$$

Das Pinakon bildet weiße, glänzende Tafelkristalle, die den Schmelzpunkt 132° haben, sich in Alkohol, Äther, Aceton, Toluol und Schwefelkohlenstoff leicht lösen, in Wasser dagegen unlöslich sind. Die Ausbeute ist gering, kaum 8%, und einige Versuche, durch Abänderungen des Darstellungsverfahrens, wie: Vermehrung der zugefügten Natriummenge, Ausführung der Reduktion in äthylalkoholischer Lösung, bessere Resultate zu erzielen, waren nicht von Erfolg. Die harzige Grundmasse, in der die Pinakonkristalle eingebettet lagen, und die auf keine Weise zur Kristallisation gebracht werden konnte, dürfte auf teilweise Verharzung des Reduktionsproduktes zurückzuführen sein.

Zur weiteren Identifikation des präsumptiven Pinakons führte ich es durch Oxydation zum Keton zurück.

### II. a) Oxydation des Pinakons.

3·5 *g* Pinakon, in Eisessig gelöst, wurden mit einer Lösung von 0·6 *g* Chromtrioxyd in Eisessig vermischt und nach längerem Stehen auf dem Wasserbad unter Rückflußkühlung so lange erwärmt, bis das Gemisch deutlich grün gefärbt war. Dann wurde es mit Wasser versetzt und mit Wasserdampf überdestilliert. Das Destillat wurde nach dem Neutralisieren mittels Soda mit Äther ausgeschüttelt, durch Stehen über Pottasche vom anhaftenden Wasser befreit und vom Äther durch Destillation getrennt. Es blieb eine klare Flüssigkeit zurück, die dem äußeren Habitus, dem Geruch und Siedepunkt nach (211°) mit dem Äthylphenylketon identisch war. Einen sicheren Beweis hiefür ergab die Oximierung des Oxydationsproduktes.

### b) Oximierung des Ketons.

1·7 *g* der oben erhaltenen Flüssigkeit wurden in Alkohol gelöst und mit einer wässerigen Lösung der berechneten Menge Hydroxylamin-Chlorhydrat versetzt, hierauf Kalilauge bis zur deutlichen alkalischen Reaktion zugefügt. Nach längerem Stehen wurde auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, in Äther aufgenommen, nach dem Trocknen über Pottasche der Äther abdestilliert und im Vakuum fraktioniert. Bei 40 *mm* Quecksilber ging bei 160° ein gelbliches Öl über, aus dem sich nach einiger Zeit weiße Kristalle abschieden. Aus Alkohol umkristallisiert und auf Ton abgepreßt, ergaben sie den Schmelzpunkt 49°, der mit dem des bekannten, aus Äthylphenylketon dargestellten Oxims übereinstimmt.

### III. Versuche zur Darstellung des Pinakolins aus dem Pinakon.

Das aus gewöhnlichem Aceton durch Reduktion erhaltene Pinakon erleidet unter dem Einflusse von verdünnter Schwefelsäure bekanntlich eine eigenartige Umlagerung unter gleichzeitiger Wasserabspaltung, indem es in das Pinakolin übergeht:

$$2\,\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}\!\!>\!C\!=\!O \rightarrow \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}\!\!>\!C(OH).C(OH)\!\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3} \rightarrow$$

$$\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C-C\!\!<\!\begin{matrix}OH\\OH\\CH_3\end{matrix}\right) \rightarrow \begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C-C\!\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{CH_3}$$

Eine analoge Erscheinung konnte möglicherweise bei

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{C_2H_5}\!\!>\!C(OH).C(OH)\!\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{C_2H_5}$$

eintreten. Gelang es auch hier, mittels verdünnter Schwefelsäure einen Körper von der Zusammensetzung des präsumptiven Pinakolins zu erhalten, so sollte weiters untersucht werden, ob der Sauerstoff desselben mit zwei Valenzen an einem Kohlenstoff (—C=O) oder als Reiter- oder Brücken-O zwei Kohlenstoffe verbindend stände (—C—O—C—).

*a)* Ich erwärmte zunächst einen Teil des Pinakons mit 20prozentiger Schwefelsäure auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung durch längere Zeit. Abgesehen von einem Bruchteil der verwendeten Substanzmenge, der braun und harzig geworden war, erhielt ich das Ausgangsmaterial unverändert zurück.

*b)* Dann erhitzte ich im zugeschmolzenen Rohre mit einer Schwefelsäure von gleichem Prozentgehalte, wie oben, 12 Stunden lang auf 170° und bei einem dritten Versuche mit 40prozentiger Schwefelsäure unter sonst unveränderten Verhältnissen. Der Erfolg war ein gleich negativer wie beim ersten Male, nur daß jetzt die Verharzung viel weiter ging und ich nur geringe Mengen unveränderten Pinakons zurückgewann.

Ich mußte somit darauf verzichten, das Pinakolin zu erhalten, und mich damit begnügen, Konstitutionsbeweise für das vermutliche Pinakon zu sammeln, vor allem die Existenz der beiden Hydroxylgruppen nachzuweisen.

## IV. Versuche zum Nachweise der Hydroxylgruppen.

### *a)* Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Pinakon.

1 *g* vakuumtrockener Substanz wurde mit 5 *g* rektifizierten Essigsäureanhydrids am Rückflußkühler 6 Stunden zum Sieden erhitzt. Um die Feuchtigkeit der Luft fernzuhalten, wurde ein Chlorcalciumrohr vorgelegt. Das Ausgangsmaterial wurde unverändert zurückerhalten.

Der Versuch wurde unter Zusatz von 1 *g* entwässerten Natriumacetats, unter sonst gleichen Bedingungen, wiederholt und ergab das gleiche Resultat. Die nach dem Neutralisieren des in Wasser gegossenen Gemenges abgeschiedenen Kristalle waren im Aussehen und Schmelzpunkt unverändertes Pinakon, auf das auch die Elementaranalyse schließen ließ.

### *b)* Einwirkung von Zinkalkyl auf das Pinakon.

Da die Versuche, durch Acetylierung die beiden Hydroxylgruppen nachzuweisen, nicht geglückt waren, versuchte ich die Einwirkung von Zinkäthyl.

Ich löste 4 *g* Substanz in wasserfreiem Toluol und brachte die Lösung mit 1·5 *g* Zinkäthyl (d. i. etwas weniger als 1 Mol. Zinkäthyl auf 1 Mol. Pinakon), das sich in Glaskügelchen eingeschmolzen befand, in ein Glasrohr, das ich mit Kohlensäuregas füllte und nach dem Zerschlagen der Kügelchen und stattgehabter Reaktion zuschmolz. Als das Zinkäthyl mit der Toluollösung in Berührung kam, erwärmte sich das Rohr heftig, und die wallende Bewegung, die sich in der Flüssigkeit einstellte, konnte entweder für Gasentwicklung oder für Aufsieden des Toluols gehalten werden. Ich erhitzte das Rohr einen Tag lang auf 110°. Beim Öffnen des Rohres machte sich kein Druck bemerkbar. Auch als ich den Röhreninhalt, der vollkommen klar geblieben war, in Wasser goß, konnte ich nicht die geringste Gasentwicklung wahrnehmen, wohl aber schied sich reichlich Zinkhydroxyd aus. Ich schüttelte dann mit Toluol aus und trocknete den Auszug über geschmolzenem Chlorcalcium. Nach dem Abdestillieren des Toluols blieb ein gelbes Öl zurück, das mit der Zeit weiße Kristalle vom Schmelzpunkte 132° ausschied. Das Pinakon war also zurückerhalten worden, wie auch die Elementaranalyse zeigte.

Das Zinkäthyl könnte demnach in der Weise auf das Glykol eingewirkt haben, daß das Zink die Stelle der beiden Hydroxylwasserstoffe einnahm, welche letzteren zusammen mit den beiden Äthylgruppen des Zinkäthyls als Äthan abgespalten wurden; daher das Aufsieden der Toluollösung, das von der Gasentwicklung und der auftretenden Reaktionswärme herrührte. Die entstandene Zinkverbindung wurde durch das Wasser zersetzt, indem sich Zinkhydroxyd abschied und Pinakon zurückbildete:

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>C(OH)-C(OH)\!\!<\!\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} + Zn(C_2H_5)_2 =$$

$$= \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\overset{\displaystyle O-Zn-O}{C\text{———————}C}\!\!<\!\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} + 2\,C_2H_6$$

$$\text{II.}\quad \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!C\!\!\overset{O-Zn-O}{\text{——————}}\!\!C\!<\!\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} + 2HOH =$$

$$= Zn(OH)_2 + \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!C(OH)-C(OH)\!\!\begin{matrix} /C_6H_5 \\ \backslash C_2H_5 \end{matrix}$$

*c)* Einwirkung von Acetylchlorid auf das Pinakon.

4 *g* vakuumtrockener Substanz wurden mit etwas mehr als der berechneten Menge Acetylchlorid versetzt und im Destillationskölbchen am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, wobei wieder ein vorgelegtes Chlorcalciumrohr die Luftfeuchtigkeit abschloß. Gleich anfangs machte sich starke Chlorwasserstoffentwicklung bemerkbar, während das Gemisch sich dunkelbraun färbte. Das Einwirkungsprodukt wurde in Wasser gegossen, unter häufigem Umrühren stehen gelassen und mit Soda neutralisiert. Es fielen gelbe Kristalle aus, die an der Saugpumpe abfiltriert wurden. Im Filtrate waren einzelne Öltröpfchen zu bemerken, die, mit Äther ausgeschüttelt und destilliert, den Siedepunkt 211° bei gewöhnlichem Drucke zeigten. Da sie im Aussehen und Geruch dem Äthylphenylketon, respektive -carbinol ähnelten, so möchte man vermuten, daß ein Bruchteil des Pinakons in Keton und Carbinol gespalten würde. Die vorhandene Menge dieser vermutlichen Spaltungsprodukte reichte jedoch für eine eingehendere Untersuchung nicht aus.

Die abfiltrierten Kristalle konnten durch Umkristallisieren aus Alkohol rein erhalten werden. Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

I. 0·1270 *g* Substanz gaben 0·0884 *g* $H_2O$ und 0·4231 *g* $CO_2$.
II. 0·1277 *g* Substanz gaben 0·0913 *g* $H_2O$ und 0·4261 *g* $CO_2$.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $(CH)_x$ |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | |
| H.... | 7·71 | 7·95 | 7·64 |
| C.... | 90·87 | 91·07 | 92·30 |

Die Analysen ließen also auf einen Kohlenwasserstoff von der Formel $(CH)_x$ schließen. Nimmt man an, daß sich unter der wasserentziehenden Wirkung des Acetylchlorides zwei Moleküle Wasser aus dem Pinakon abspalteten, so wäre die Bildung eines Kohlenwasserstoffes erklärt, die sich folgendermaßen formulieren ließe:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3.CH.H \end{matrix} \!\!>\! C(OH).C(OH)\!\!<\!\! \begin{matrix} C_6H_5 \\ H.CH.CH_3 \end{matrix} \quad -2HOH =$$

$$= \begin{matrix} C_6H_5 \diagdown \quad\quad \diagup C_6H_5 \\ CH_3.CH{=}C{-}C{=}CH.CH_3, \end{matrix}$$

d. i. $C_{18}H_{18}$.

Eine Destillation der Kristalle im Vakuum bei 8 *mm* Quecksilber ergab als Siedepunkt 158°. Sie bilden weiße, glimmerartige Blättchen vom Schmelzpunkte 99°. Von dem Reten,[1] $C_{18}H_{18}$, einem 8-Methyl-5-Isopropylphenanthren, mit dem sie den Schmelzpunkt gemein haben, sind sie jedenfalls verschieden.

Nach obiger Formulierung besäße der Kohlenwasserstoff zwei doppelte Bindungen. Eventuell könnte er eine ringförmige Struktur besitzen. Um diese Frage zu entscheiden, nahm ich eine Bromierung vor.

### Bromierung des Kohlenwasserstoffes.

0·793 *g* Brom wurden in 29·829 *g* Schwefelkohlenstoff, der durch Rektifikation und Stehen über geschmolzenem Chlorcalcium gereinigt und getrocknet worden war, gelöst. Von dieser Lösung wurden 6·6278 *g* verbraucht, um 0·2698 *g* Substanz zu sättigen. Somit waren 0·17 *g* Brom verbraucht worden. Berechnete Menge für zwei Bromatome auf ein $C_{18}H_{18}$ = 0·18 *g* Brom.

Das Bromadditionsprodukt ist kristallisiert, von gelber Farbe, in Schwefelkohlenstoff löslich und zersetzt sich bereits bei 90° unter Braunfärbung.

---

[1] Beilstein, II, 276.

Daß die Bromaddition zu einem Di- und nicht zu einem Tetrabromid führte, kann am einfachsten durch eine Ringformel erklärt werden, und könnte man sich die Wasserabspaltung aus dem Pinakon folgendermaßen vorstellen:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3.CH_2 \end{matrix}\!\!>C.OH-HO.C<\!\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_2.CH_3 \end{matrix} \rightarrow$$

$$\rightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3.CH \end{matrix}\!\!\gg C-C \ll\!\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH.CH_3 \end{matrix} \rightarrow \begin{array}{l} C_6H_5.C=C.C_6H_5 \\ \quad\;\; | \qquad\;\; | \\ CH_3.CH-CH.CH_3 \end{array} ;$$

vielleicht wäre für den Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{18}$ auch die Formel:

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5 & & C_6H_5 \\ | & & | \\ C & - & C \\ \| & \diagup & | \\ CH & & C_2H_5 \\ | \diagup & & \\ CH_2 & & \end{array}$$

in Betracht zu ziehen.

Es ist merkwürdig, daß das vorliegende Pinakon sich gegen die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure, im Gegensatze zu andern, analogen Körpern, indifferent verhält, und auch, daß die verschiedenen Versuche, die Hydroxylgruppen nachzuweisen, die seine Glykolnatur dokumentieren sollten, zu keinem klaren Ergebnisse führten, was übrigens auch bei andern Pinakonen beobachtet wurde. Ich mußte, mangels Substanz, die weitere Untersuchung aufgeben.

---

Zum Schlusse sei es mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Hofrat Prof. Dr. Ad. Lieben und Herrn Prof. Dr. C. Pomeranz, für ihre fördernde Liebenswürdigkeit und für die wertvollen Ratschläge, die sie mir während meiner Arbeit in reichem Maße zu teil werden ließen, innigsten Dank zu sagen.

# Über die Kondensation von Diphenylaceton mit *p*-Nitrobenzaldehyd, *p*-Oxybenzaldehyd, *p*-Chlorbenzaldehyd und *o*-Nitrobenzaldehyd

von

phil. stud. **Leopold Schimetschek.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Dezember 1906.)

Unter den vielen Kondensationsprodukten, die im hiesigen Laboratorium aus Phenylaceton und Diphenylaceton mit verschiedenen Aldehyden dargestellt worden sind, zeigten zwei von R. Hertzka[1] aus Diphenylaceton mit Anisaldehyd und mit Piperonal unter Anwendung von Salzsäure erhaltene ein besonderes Verhalten. Die genannten Körper spalten nämlich beim Kochen mit Methyl- oder Äthylalkohol das Chlor ab, welches durch $—OCH_3$, beziehungsweise durch $—OC_2H_5$ ersetzt wird; sie zeigen somit eine bisher nur selten beobachtete Reaktion.[2]

---

[1] Monatshefte für Chemie, *26*, 227.

[2] Hertzka hat in seiner Abhandlung die wenigen in der Literatur auffindbaren Fälle ähnlichen Verhaltens zitiert, in welchen aber die Beweglichkeit des Halogens durch andere Struktureigentümlichkeiten bewirkt wird, als bei den von ihm selbst beobachteten. Seither sind noch einige neue hinzugekommen:

Kliegl, Berl. Ber., *38*, 284 (1905), beobachtete den leichten Austausch von Br gegen $—OCH_3$ oder $—OC_2H_5$ beim Auflösen von Phenylbromfluoren in heißem Methyl-, beziehungsweise Äthylalkohol.

Jüngermann, Berl. Ber., *38*, 2868 (1905), berichtet über das analoge Verhalten von Isoamylanthronchlorid und -bromid.

L. Knorr und Georg Mayer, Berl. Ber., *38*, 3130 und 3134 (1905) zeigen, daß salzsaures Chloräthylamin und salzsaures Chloräthylmethylamin, beim Erhitzen mit Alkohol, die betreffenden Ätherbasen liefern.

Schließlich hat Werner, wie aus einem kurzen Berichte der Chem. Zeitung 1905, Nr. 77, 1008 über die »88. Jahresversammlung der schweizerischen

Herr Prof. Goldschmiedt stellte mir die Aufgabe, zu untersuchen, ob diese Labilität des Chlors durch die Anwesenheit der Methoxy-, beziehungsweise Methylendioxygruppe bedingt sei oder ob auch Kondensationsprodukte des obgenannten Ketons mit anders substituierten Aldehyden dieses Verhalten zeigen.

Ich habe Diphenylaceton mit *p*-Nitrobenzaldehyd, *p*-Oxybenzaldehyd, *p*-Chlorbenzaldehyd und *o*-Nitrobenzaldehyd unter dem Einfluß von Salzsäure kondensiert. In allen von mir untersuchten Fällen ist nur eine Methylengruppe des Diphenylacetons mit einem Molekül des Aldehydes in Reaktion getreten und gelangten symmetrische Kondensationsprodukte nicht zur Beobachtung.

Es sei gleich vorgreifend erwähnt, daß keine der neuen Verbindungen das von Hertzka beobachtete Verhalten zeigte: mit einer Ausnahme (*p*-Oxychlorbenzyldibenzylketon) verhielten sich dieselben gegen Methyl- und Äthylalkohol, selbst bei stundenlangem Kochen, vollkommen indifferent und konnten ohne Verlust aus der Lösung wiedergewonnen werden; *p*-Oxychlorbenzyldibenzylketon wird aber, wie erwähnt, zersetzt. Es spaltet sich Chlorwasserstoff ab und es entsteht ein ungesättigtes Keton. Es scheint also für die Ermöglichung des Eintrittes von —OR an Stelle von Chlor, wenigstens in dieser Körperklasse, die $—OCH_3$-Gruppe in *p*-Stellung, beziehungsweise die $=O_2=CH_2$-Gruppe in *p*-*m*-Stellung erforderlich zu sein.

Interessant wäre es gewesen, zu prüfen, ob die genannte Atomgruppe in *o*-Stellung einen ähnlichen Einfluß auf die

---

naturforschenden Gesellschaft in Luzern vom 10. bis 13. September 1905« hervorgeht, daselbst einen Vortrag »Über Beweglichkeit des Halogens unter dem Einfluß von Oxyalkylgruppen« gehalten, worin er mitteilt, »daß Oxyalkylgruppen die Fähigkeit haben, das α-ständige Halogen in Seitenketten, die sich in *o*- oder *p*-Stellung befinden, beweglich zu machen; dies konnte an *o*-Methoxyzimmtsäuredibromid und ähnlichen Verbindungen (die nicht genannt werden), gezeigt werden. Das α-Bromatom wurde beim Erwärmen mit Alkohol oder Phenol durch die entsprechenden Reste ersetzt.«

Dieser letzte Fall ist das einzige bekannte vollständige Analogon der früher von Hertzka in meinem Laboratorium festgestellten Tatsache.

Goldschmiedt.



Beweglichkeit des Chlors ausüben würde. Leider ist es mir trotz mannigfach variierter Versuche nicht gelungen, das Kondensationsprodukt von Dibenzylketon mit Methylsalicylaldehyd zu erhalten.

Im übrigen zeigten die genannten Kondensationsprodukte das gleiche Verhalten wie alle Körper von analoger Zusammensetzung. Beim Erhitzen im Vakuum auf eine Temperatur von 20 bis 30° über ihren Schmelzpunkt spalten sie unter Bildung eines ungesättigten Ketons glatt Salzsäure ab.

## *p*-Nitrochlorbenzyldibenzylketon.

**(1,3-Diphenyl-4-*p*-Nitrophenyl-4-chlor-butan-2-on.)**

3 *g* Dibenzylketon wurden in eine kalt gesättigte Lösung von 3 *g* *p*-Nitrobenzaldehyd in Benzol eingetragen und durch ungefähr 3 Stunden, unter Eiskühlung, trockene gasförmige Salzsäure eingeleitet. Die Farbe der Flüssigkeit wurde nach und nach dunkelbraun; nachdem eine Gewichtszunahme, die etwas mehr als einem Molekül Salzsäure entsprach, erfolgt war, wurde der Gaszufluß unterbrochen und die Flüssigkeit mehrere Stunden über Kalk stehen gelassen, um die mechanisch anhaftende Salzsäure zu entfernen. Nach dem Verdunsten des Benzols auf dem Wasserbade hinterblieb ein dunkelgelbes Öl, welches beim Verreiben mit Methylalkohol fest wurde. Es bildete sich ein weißer, kristallinischer Körper vom Schmelzpunkt 134°; derselbe war in Äther und Benzol leicht, in Methyl- und Äthylalkohol schwer löslich. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol ergaben sich weißglänzende, verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 143°. Ausbeute zirka 53% der theoretischen. Für das Kondensationsprodukt ergibt sich die Formel

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad C_6H_5-CH-CO-CH_2-C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ p\text{-}NO_2-C_6H_4-CHCl. \end{array}$$

I. 0·1399 *g* Substanz gaben 0·3564 *g* Kohlendioxyd und 0·0619 *g* Wasser.

II. 0·1996 *g* Substanz lieferten 7·2 $cm^3$ feuchten Stickstoff bei 20° und 748 *mm* Barometerstand.

III. 0·1693 *g* Substanz ergaben 0·0659 *g* Chlorsilber.

In 100 Teilen

| | Gefunden I | Gefunden II | Gefunden III | Berechnet für $C_{22}H_{18}NO_3Cl$ |
|---|---|---|---|---|
| C | 69·48 | — | — | 69·56 |
| H | 4·9 | — | — | 4·75 |
| N | — | 4·06 | — | 3·7 |
| Cl | — | — | 9·51 | 9·36 |

Durch Kochen mit Alkohol wurde das *p*-Nitrochlorbenzyldibenzylketon nicht verändert, konnte somit glatt daraus umkristallisiert werden. Weder beim andauernden Kochen noch beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 100° trat Salzsäureabspaltung ein. Stets wurde das ursprüngliche Produkt unverändert wiedergewonnen.

Phenylhydrazon. 2 *g* Substanz wurden in heißem Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge Phenylhydrazin und dem gleichen Volumen 50prozentiger Essigsäure versetzt. Nach einstündigem Kochen fiel bereits in der Wärme, in größerer Menge beim Erkalten, ein schöner, dunkelroter Körper aus, der in Alkohol, Methylalkohol und Äther schwer löslich war. Nach dem Umkristallisieren erhielt ich rotgelbe, längliche Prismen vom Schmelzpunkt 168°.

I. 0·1892 *g* Substanz ergaben 14·5 $cm^3$ feuchten Stickstoff bei 15° und 748 *mm*.

II. 0·1554 *g* Substanz lieferten 0·0457 *g* Chlorsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden I | Gefunden II | Berechnet für $C_{28}H_{24}N_3O_2Cl$ |
|---|---|---|---|
| N | 8·8 | — | 8·9 |
| Cl | — | 7·2 | 7·5 |

## Verhalten des *p*-Nitrochlorbenzyldibenzylketons beim Erhitzen.

Die Substanz wurde in einem Retörtchen bei 14 *mm* Druck im Metallbade so lange, ungefähr 30° über den Schmelzpunkt, d. i. auf 165° erhitzt, bis Gasentwicklung nicht mehr zu beobachten war. Nach dem Erkalten hinterblieb eine braune

Masse, welche, in siedendem Äther gelöst, beim Erkalten sofort in langen Nadeln auskristallisierte. Noch nachweisbare Spuren von Chlorwasserstoff wurden durch einmaliges Umkristallisieren aus Äther oder Alkohol oder durch Schütteln der Ätherlösung mit verdünnter Sodalösung beseitigt. Bildung von Phenylessigsäurechlorid konnte nicht einmal spurenweise an dessen charakteristischem Geruch wahrgenommen werden, so daß also die Zersetzung ausschließlich im Sinne von Salzsäureabspaltung unter Bildung des entsprechenden ungesättigten Ketons stattgefunden hat. Die Ausbeute an reinem Produkt beträgt zirka 40% der Theorie; die mehrfach aus Alkohol umkristallisierte Substanz bildet farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 104°, deren Analyse zu den von der Strukturformel

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad C_6H_5-CH-CO-CH_2-C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\quad \| \\ p\text{-}NO_2-C_6H_4-CH \end{array}$$

*p*-Nitrobenzaldibenzylketon
(1,3-Diphenyl-4-*p*-Nitrophenylbuten-2-on)

geforderten Prozentzahlen führte.

0·1226 *g* Substanz gaben 0·3442 *g* Kohlendioxyd und 0·0560 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{22}H_{17}NO_2$ |
|---|---|---|
| C ......... | 76·58 | 76·95 |
| H ......... | 5·07 | 4·95 |

## *p*-Oxychlorbenzyldibenzylketon.

**(1, 3-Diphenyl-4-*p*-Oxyphenyl-4-chlor-butan-2-on.)**

In ähnlicher Weise wie mit *p*-Nitrobenzaldehyd wurde Diphenylaceton mit *p*-Oxybenzaldehyd kondensiert. Gute Ausbeuten werden, wie mich mehrere Versuche belehrten, nur dann erhalten, wenn die Kondensation in Eisessiglösung vorgenommen wird.

3 *g* Dibenzylketon wurden mit einer Lösung von 2 *g* *p*-Oxybenzaldehyd in möglichst wenig Eisessig gemischt und

in die Mischung die molekulare Menge trockener Salzsäure[1] eingeleitet.[2]

Die Flüssigkeit färbte sich anfangs rosa, später dunkelrot bis braun; hierauf fiel ein gelbbrauner Körper aus und schließlich erstarrte das ganze Gemisch. Nach kurzem Stehen im verschlossenen Gefäß wird der Körper solange mit kaltem Wasser verrieben, bis alle mechanisch anhaftende Salzsäure entfernt ist. Das Produkt war in Äther, Methyl- und Äthylalkohol, Benzol und Toluol in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich. Nach dem Umkristallisieren aus Äther bildet es weiße Plättchen, die in der Kapillare erhitzt, sich bei 100° zersetzen, hierauf wiederum erstarren, um bei 138° zum zweitenmale zu schmelzen. Die letztgenannte Temperatur ist der Schmelzpunkt des chlorfreien, ungesättigten Ketons, das durch Erhitzen aus dem Kondensationsprodukt erhalten wurde. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug zirka 60% der theoretischen.

Das Kondensationsprodukt hat, wie nachstehende Analyse ergibt, die Zusammensetzung des *p*-Oxychlorbenzyldibenzylketons:

$$\begin{array}{rl} & C_6H_5—CH—CO—CH_2—C_6H_5 \\ & \qquad\quad | \\ p\text{-}OH—C_6H_4— & CHCl \end{array}$$

I. 0·2030 *g* Substanz ergaben 0·5571 *g* Kohlendioxyd und 0·1007 *g* Wasser.

II. 0·1429 *g* Substanz lieferten 0·0594 *g* Chlorsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_{22}H_{19}O_2Cl$ |
|---|---|---|---|
| | I | II | |
| C | 74·84 | — | 75·32 |
| H | 5·3 | — | 5·42 |
| Cl | — | 10·2 | 10·13 |

[1] Überschuß an Salzsäure scheint die Ausbeute zu beeinträchtigen.

[2] Bei dieser Gelegenheit habe ich durch einen Zufall beobachtet, daß *p*-Oxybenzaldehyd mit Salzsäure eine kristallinische Verbindung gibt, ähnlich wie dies Zincke und Mühlhausen (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, *38*, 1. 753) mit Bromwasserstoff beobachtet hatten.

Ein Acetylprodukt darzustellen gelang nicht. Beim Erwärmen mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid erhielt ich eine ölige Schmiere, die nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte.

Beim Kochen mit Methyl- oder Äthylalkohol zeigt das obgenannte Kondensationsprodukt ein anderes Verhalten als die übrigen von mir dargestellten Produkte. Hiebei entsteht durch Salzsäureabspaltung ein chlorfreier Körper, welcher sich identisch erwies mit jenem, welcher durch Erhitzen der Substanz gebildet wird. Der beim Erkalten oder langsamen Verdunsten des Lösungsmittels resultierende Körper bildet farblose Nadeln vom Schmelzpunkte 139°, welche in Methyl- und Äthylalkohol ziemlich leicht, in Benzol, Toluol und Ligroïn schwer löslich sind.

## Verhalten beim Erhitzen.

In analoger Weise wie beim *p*-Nitrochlorbenzyldibenzylketon wurde auch hier die Substanz im Vakuum im Metallbade auf 145 bis 150° erhitzt. Die Masse schmolz zusammen und als die Entwicklung von Gasblasen aufhörte, wurde erkalten gelassen und das Produkt aus Äther umkristallisiert. Der Schmelzpunkt dieses Körpers war der gleiche wie der des durch Kochen mit Alkohol erhaltenen Ketons (139°); die Identität der beiden Produkte wurde auch durch den Mischschmelzpunkt sichergestellt. Die Formel des Ketons ist die des *p*-Oxybenzaldibenzylketons (1,3-Diphenyl-4-*p*-oxyphenyl-buten-2-on)

$$\begin{array}{rl} & C_6H_5{-}CH{-}CO{-}CH_2{-}C_6H_5 \\ & \qquad\quad \| \\ p\text{-}OH{-}C_6H_4{-} & \!\!\!\!\!\!\!\!\!\! CH. \end{array}$$

0·2554 *g* Substanz gaben 0·7829 *g* Kohlendioxyd und 0·1354 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{22}H_{18}O_2$ |
|---|---|---|
| C ........ | 83·60 | 84·07 |
| H ......... | 5·8 | 5·73 |

## *p*-Chlor-chlorbenzyldibenzylketon.

**(1,3-Diphenyl-4p-chlorphenyl-4-chlor-butan-2-on.)**

In das Gemisch von 3 *g* Diphenylaceton und 2 *g* *p*-Chlorbenzaldehyd in Eisessiglösung wurde unter Wasserkühlung Salzsäure eingeleitet. Die Mischung färbt sich braun und bei fortgesetztem Einleiten fällt ein grauer bis schmutzigweißer Körper aus. Das Produkt wurde hierauf mit Äther gewaschen[1] und ergab weiße Plättchen, deren Schmelzpunkt (164°) durch Umkristallisieren aus Benzol auf 169° stieg. Das Kondensationsprodukt ist *p*-Chlor-chlorbenzyl-dibenzylketon

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad C_6H_5—CH—CO—CH_2—C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ p\text{-}Cl—C_6H_4—CHCl. \end{array}$$

I. 0·2407 *g* Substanz gaben 0·6265 *g* Kohlendioxyd und 0·1069 *g* Wasser.

II. 0·1121 *g* Substanz lieferten 0·0890 *g* Chlorsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_{22}H_{18}OCl_2$ |
|---|---|---|---|
| | I | II | |
| C | 70·98 | — | 71·54 |
| H | 4·9 | — | 4·88 |
| Cl | — | 19·63 | 19·24 |

Durch Kochen mit Alkohol wird *p*-Chlor-chlorbenzyldibenzylketon nicht verändert, zeigt also dasselbe Verhalten wie *p*-Nitrochlorbenzyldibenzylketon. Stets wurde das unveränderte Produkt vom Schmelzpunkte 169° zurückerhalten.

### Verhalten beim Erhitzen.

Beim Erhitzen unter vermindertem Druck spaltet die Substanz bei 190° glatt Salzsäure ab. Der harzige, hellbraune

[1] Beim Eindunsten der ätherischen Mutterlauge schied sich als letzte Fraktion stets ein zweiter Körper in sehr geringer Menge aus. Die Substanz war sodalöslich und hatte nach mehrmaligem Umkristallisieren den Schmelzpunkt 236°, welcher jener der *p*-Chlorbenzoësäure ist. Hiemit stimmt auch das Resultat einer Titration. Ich konnte leicht feststellen, daß die Säure in dem angewandten *p*-Chlorbenzaldehyd enthalten war.

Rückstand wurde in heißem Äther gelöst und der nach dem Erkalten der Lösung sich ausscheidende Körper aus Alkohol umkristallisiert. Er ergab weiße Nadeln vom Schmelzpunkte 128°.

0·3022 *g* Substanz lieferten 0·1295 *g* Chlorsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{22}H_{17}OCl$ |
|---|---|---|
| Cl ......... | 10·55 | 10·67 |

Analog den früheren, auf dieselbe Weise dargestellten Ketonen hat dieses folgende Strukturformel:

$$\begin{array}{l} \phantom{p\text{-Cl—}C_6H_4\text{—}}C_6H_5\text{—CH—CO—}CH_2\text{—}C_6H_5 \\ \phantom{p\text{-Cl—}C_6H_4\text{—}C_6H_5\text{—}}\| \\ p\text{-Cl—}C_6H_4\text{—CH} \end{array}$$

*p*-Chlorbenzaldibenzylketon
(1,3-Diphenyl-4-*p*-Chlorphenylbuten-2-on).

Einwirkung von Phenylhydrazin. Zur Darstellung eines Phenylhydrazons wurde eine alkoholische Lösung von 2 *g* *p*-Chlor-chlorbenzyldibenzylketon mit einem geringen Überschuß von Phenylhydrazin und etwa 2 $cm^3$ 50 prozentiger Essigsäure versetzt und ungefähr zwei Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Einengen der Lösung erhielt ich etwas rötlich gefärbte, längliche Prismen, die nach dem Waschen mit Äther und Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol ganz weiß wurden. Schmelzpunkt 120 bis 122°.

Die Analyse des Körpers ergab folgendes Resultat:

I. 0·2340 *g* Substanz lieferten 12·8 $cm^3$ feuchten Stickstoff bei 18° und 746 *mm*.

II. 0·1888 *g* Substanz ergaben 0·0617 *g* Chlorsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_{22}H_{24}N_2Cl$ |
|---|---|---|---|
| | I | II | |
| N ........ | 6·2 | — | 6·7 |
| Cl ....... | — | 8·04 | 8·3 |

Der Körper konnte somit nicht das erwartete Phenylhydrazon sein, da dasselbe zwei Atome (15·3%) Chlor enthalten müßte, nach dem Resultate der Analyse jedoch der Körper nur ein Atom Chlor enthält. Es konnte sich unter Abspaltung von Chlorwasserstoff das Phenylhydrazon des ungesättigten Ketons oder ein Pyrazolinderivat gebildet haben. Das letztere ist hier der Fall. Die schwach rosa gefärbte Lösung des Körpers in konzentrierter Schwefelsäure zeigt deutlich die Knorr'sche Pyrazolinreaktion. Auf Zusatz von Nitritlösung wird dieselbe rotviolett, nach mehrstündigem Stehen blaugrün. Die Substanz ist somit nach ihrer Bildungsweise und Zusammensetzung 1,4-Phenyl-3-Benzyl-5·*p*·Chlorphenylpyrazolin

$$
\begin{array}{ccccccc}
 & C_6H_5 & - & CH & - & C & - CH_2 - C_2H_5 \\
 & & & | & & \| & \\
p\text{-}Cl - & C_6H_4 & - & CH & & N & \\
 & & & \diagdown & & \diagup & \\
 & & & & N - C_6H_5 & & 
\end{array}
$$

## *o*-Nitrochlorbenzyldibenzylketon.

**(1, 3-Diphenyl-4-0-Nitrophenyl-4-chlor-butan-2-on.)**

Bisher hatte ich nur *p*-substituierte Benzaldehyde auf ihr Verhalten gegen Diphenylaceton untersucht. Es schien von Interesse zu beobachten, wie ein in *o*-Stellung substituierter Aldehyd sich bei der Kondensation verhält. In der gleichen Weise wie früher habe ich in eine Eisessiglösung von Diphenylaceton und *o*-Nitrobenzaldehyd Salzsäure eingeleitet, wodurch sich die Flüssigkeit dunkel färbte. Erst nach längerem Stehen im verschlossenen Gefäße kristallisierte ein gelblich gefärbter Körper langsam aus, der abgesaugt und mit Äther gewaschen wurde. Er war in Äther, Benzol, Xylol und Alkohol in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol oder Alkohol erhielt ich schöne, hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkte 176°.

Im allgemeinen verhielt sich das *o*-Nitrochlorbenzyldibenzylketon ebenso wie das isomere *p*-substituierte Produkt. Durch Kochen mit Alkohol wird es ebensowenig wie dieses verändert.

Die Analyse ergab für das Kondensationsprodukt die Formel $C_{22}H_{18}NO_3Cl$ entsprechend nachstehender Strukturformel:

$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad\quad\; C_6H_5-\underset{|}{CH}-CO-CH_2-C_6H_5 \\ o\text{-}NO_2-C_6H_4-CHCl \end{array}$$

I. 0·2045 *g* Substanz ergaben 0·5258 *g* Kohlendioxyd und 0·0798 *g* Wasser.

II. 0·2384 *g* Substanz lieferten 0·0911 *g* Chlorsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_{22}H_{18}NO_3Cl$ |
|---|---|---|---|
| | I | II | |
| C........ | 70·1 | — | 69·8 |
| H........ | 4·33 | — | 4·75 |
| Cl....... | — | 9·43 | 9·36 |

Phenylhydrazon. Beim Kochen mit der berechneten Menge Phenylhydrazin und dem gleichen Volumen 50prozentiger Essigsäure in alkoholischer Lösung lieferte das Kondensationsprodukt nach dem Abdestillieren des überschüssigen Alkohols ein Phenylhydrazon von der Formel

$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad\quad\; C_6H_5-\underset{|}{CH}-\underset{\diagdown}{C}-CH_2-C_6H_5 \\ p\text{-}NO_2-C_6H_4-CHCl \quad N-NHC_6H_5 \end{array}$$

Es bildet dunkelgelbe Prismen, die sich beim Erhitzen in der Kapillare bei 142° zersetzen.

0·2459 *g* Substanz lieferten 18·8 $cm^3$ feuchten Stickstoff bei 15° und 748 *mm*.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{28}H_{24}N_3O_2Cl$ |
|---|---|---|
| N........ | 8·8 | 8·9 |

Die Knorr'sche Pyrazolinreaktion zeigt der genannte Körper nicht.

### Verhalten beim Erhitzen.

Im Vakuum erhitzt, zeigt dieses Kondensationsprodukt das gleiche Verhalten wie die analogen, bereits beschriebenen Körper; es spaltet bei zirka 200° Chlorwasserstoff ab. Die Zersetzung scheint hier spurenweise auch in anderer Richtung vor sich zu gehen, da Geruch nach Phenylessigsäurechlorid wahrnehmbar war, ein Verhalten, welches Hertzka beim *p*-Methoxychlorbenzyldibenzylketon und Klages und Tetzner[1] beim *p*-Methoxychlorbenzyldesoxybenzoïn beobachtet hatten.

Der Hauptsache nach entsteht *o*-Nitrobenzaldibenzylketon (1, 3-Diphenyl-4-*o*-nitrophenylbuten-2-on).

0·2114 *g* Substanz ergaben 0·5947 *g* Kohlendioxyd und 0·0837 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{22}H_{17}NO_3$ |
|---|---|---|
| C...... | 76·7 | 76·95 |
| H...... | 4·4 | 4·95 |

---

Versuche, Dibenzylketon mit Phenylacetaldehyd zu kondensieren, blieben erfolglos; sie führten stets zu öligen Schmieren, aus denen kein kristallisiertes Produkt gewonnen werden konnte.

---

Zum Schlusse sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Guido Goldschmiedt, für die reichliche Unterstützung, die er mir bei der Ausführung dieser Arbeit zu Teil werden ließ, meinen innigsten und aufrichtigsten Dank zu sagen.

[1] Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, *35*, 3971.

# SITZUNGSBERICHTE

DER

# KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

---

## MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE.

---

CXIV. BAND. IX. HEFT.

---

ABTEILUNG II b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

# Über die Dichten von Soda- und Ätznatronlösungen

(II. Mitteilung)

von

**Rud. Wegscheider,**

k. M. k. Akad.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Dezember 1906.)

Vor kurzem habe ich Interpolationsformeln für die Dichten von Soda- und Ätznatronlösungen mitgeteilt[1] und diese Formeln, die zum Teil auf der Tabelle von Lunge über die Dichten von Sodalösungen bei 30° beruhen, u. a. auch mit den Lunge'schen Tabellen über die Änderung der Dichten mit der Temperatur verglichen. Gestützt auf den Umstand, daß die Lunge'sche Tabelle für Sodalösungen bei 15° auf Wasser von 4° bezogene Dichten enthält, nahm ich an, daß auch die übrigen Lunge'schen Zahlen sich auf die gleiche Einheit beziehen. Diese Annahme trifft aber nicht zu, wie Herr Prof. Lunge mir brieflich mitzuteilen die Güte hatte; während die Zahlen für Sodalösungen bei 15° auf den Gerlach'schen Angaben beruhen und demnach korrigierte Dichten enthalten, sind die übrigen Lunge'schen Dichten die direkt mit der Mohr-Westphal'schen Wage oder (bei Ätznatron) mit dem Aräometer erhaltenen Werte.[2] Ich habe daher die Berechnung der Interpolationsformeln unter Berücksichtigung dieses Sachverhaltes wiederholt. Zunächst mußten die Lunge'schen Angaben auf wahre Dichten, bezogen auf

---

[1] Monatshefte für Chemie, *26*, 694 (1905).

[2] Lunge, Chemische Industrie, 1881, Nr. 11, und 1882, Nr. 10.

Wasser von 4°, umgerechnet werden. Nimmt man an, daß die Apparate bei 17·5° C. justiert waren und der kubische Ausdehnungskoeffizient der verwendeten Senkkörper $^1/_{40000}$ betrug, so berechnet sich die wahre Dichte bei der Temperatur $t$°, bezogen auf Wasser von 4° ($D$), aus der von Lunge angegebenen ($d$) nach der Formel $D = d(1-0\cdot0021-0\cdot000025t)+$ $+0\cdot0012$.[1]

Die Unsicherheit der Korrektur infolge des willkürlich angenommenen Ausdehnungskoeffizienten beträgt bei 100° etwa 0·0007, bei 30° 0·0001. Würde die Justierung bei 15° erfolgt sein, so würden sich die Dichten um 0·0004 ändern. Im ganzen darf daher angenommen werden, daß die Unsicherheit der Korrektur bei niederen Temperaturen die dritte Dezimale der Dichten nicht beeinflußt und nur bei hohen Temperaturen 0·001 erreicht.

Wo im folgenden Lunge'sche Dichten benützt sind, sind immer die derart korrigierten Zahlen angegeben, so daß alle Dichten sich auf Wasser von 4° beziehen.

Bei Gelegenheit dieser Umarbeitung hat sich ferner herausgestellt, daß bei Ableitung der Formel XIV ein Rechenfehler unterlaufen ist. Die hiedurch notwendig gewordenen Korrekturen sind ebenfalls im folgenden enthalten.

$P$ bedeutet wieder den Prozentgehalt der Lösungen, $N_t$ ihre Normalität bei $t$° C. (Grammäquivalente im Liter der Lösung bei der Temperatur $t$°). $d_w^t$ ist die Dichte des reinen Wassers bei der Temperatur $t$°.

## Dichten der Sodalösungen.

Wie früher, habe ich wieder zunächst Formeln für die Dichten der Sodalösungen bei 30°, 60° und 80° abgeleitet und diese dann zu einer für beliebige Temperaturen gültigen Formel vereinigt. Eine Abänderung habe ich nur in einem Punkte vorgenommen. Früher hatte ich nur Beobachtungen an konzentrierten Lösungen benützt (Tabelle von Lunge für 30°, Beobachtungen von Walter bei 60° und 80°); die so erhaltenen

---

[1] Vergl. Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik. Leipzig und Berlin, Teubner, 1901, p. 69, Abschnitt III. $d$ ist in den dort gebrauchten Bezeichnungen $m/w_0$.

Formeln gaben die Dichten der verdünnten Lösungen etwas zu klein. Daher habe ich jetzt auch Beobachtungen an verdünnten Lösungen mitbenützt. Die nötigen Zahlen verschaffte ich mir, indem ich aus den Bremer'schen Formeln für die vier von ihm untersuchten Konzentrationen die Dichten bei 30°, 60° und 80° rechnete. Die so erhaltenen Werte für 30° und 60° sind jedenfalls genügend genau, da die Bremer'schen Interpolationsformeln für die einzelnen Versuchsreihen die Beobachtungen mit einem Fehler von höchstens 0·00028 darstellen. Etwas unsicherer sind die so erhaltenen Zahlen für 80°, da bei drei von den vier Bremer'schen Versuchsreihen die höchste angewendete Temperatur ungefähr 70° war und daher die Formeln etwas außerhalb des Bereiches verwendet wurden, in dem sie geprüft wurden.

Unter den zur Verfügung stehenden Zahlen wurde eine Auswahl getroffen, derart, daß die benützten Zahlen sich einigermaßen gleichmäßig über das ganze Konzentrationsintervall verteilen.

Für 30° wurden folgende Dichten benützt:

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $P$ = | 3·142 | 6·940 | 10·131 | 13·79 | 17·04 | 20·47 | 24·18 | 27·97 |
| $d$ = | 1·0274 | 1·0670 | 1·1008 | 1·140 | 1·178 | 1·218 | 1·261 | 1·306 |

Die drei ersten Dichten sind Bremer, die übrigen Lunge entnommen.

Daraus folgt

$$d_{30} = 0·9957+0·0099750\,P+0·00004071\,P^2$$

und

$$d_{30} = 0·9957+0·051977\,N_{30}-0·0010056\,N_{30}^2.$$

Für 60° wurden benützt:

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $P$ = | 3·142 | 6·940 | 10·131 | 14·06 | 18·23 | 25·20 | 28·74 |
| $d$ = | 1·0141 | 1·0527 | 1·0855 | 1·1277 | 1·1746 | 1·2546 | 1·2971 |

Die drei ersten Zahlen sind Bremer, die übrigen Walter entnommen. Die Beobachtung Walter's für $P = 22·25$ wurde als minder sicher nicht berücksichtigt. Aus diesen Zahlen folgt:

$$d_{60} = 0·9833+0·0096828\,P+0·00004298\,P^2$$

und

$$d_{60} = 0·9833+0·051255\,N_{60}-0·0009487\,N_{60}^2.$$

Für 80° endlich wurden benützt:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $P =$ | 4·591 | 10·131 | 18·26 | 28·59 |
| $d =$ | 1·0171 | 1·0731 | 1·1607 | 1·2807 |

Die beiden ersten Werte sind nach Bremer extrapoliert, die beiden andern stammen von Walter. Hieraus folgt:

$$d_{80} = 0·9719 + 0·0095523\,P + 0·00004362\,P^2$$

und

$$d_{80} = 0·9719 + 0·051134\,N_{80} - 0·0009295\,N_{80}^2.$$

Aus den Formeln für die Temperaturen 30°, 60° und 80° folgen endlich die allgemeinen Formeln

$$d_t = d_w^t + (0·0103829 - 0·0^4 15527\,t + 0·0^7 643\,t^2)P + (0·0^4 3689 + 0·0^6 1534\,t - 0·0^9 865\,t^2)P^2 \qquad 1)$$

$$d_t = d_w^t + (0·053348 - 0·0^4 5650\,t + 0·0^6 3603\,t^2)N_t - (0·0010962 - 0·0^5 3583\,t + 0·0^7 1873\,t^2)N_t^2. \qquad 2)$$

Die nach den Formeln 1) und 2) berechneten Dichten ($d_1$ und $d_2$) sind im folgenden mit den gefundenen ($d_{gef.}$) zusammengestellt. Beigefügt sind die Differenzen $\Delta = d_{gef.} - d_{ber.}$.

Tabelle von Gerlach-Lunge für 15°.

| $P$ | $N_{15}$ | $d_{gef.}$ | $d_1$ | $\Delta_1$ | $d_2$ | $\Delta_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0·67 | 0·127 | 1·007 | 1·006 | +0·001 | 1·006 | +0·001 |
| 1·33 | 0·254 | 1·014 | 1·013 | +0·001 | 1·012 | +0·002 |
| 2·09 | 0·403 | 1·022 | 1·021 | +0·001 | 1·020 | +0·002 |
| 3·43 | 0·670 | 1·036 | 1·0345 | +0·0015 | 1·034 | +0·002 |
| 7·12 | 1·443 | 1·075 | 1·0735 | +0·0015 | 1·073 | +0·002 |
| 11·81 | 2·505 | 1·125 | 1·125 | 0 | 1·124 | +0·001 |
| 12·61 | 2·696 | 1·134 | 1·133 | +0·001 | 1·133 | +0·001 |
| 14·24 | 3·092 | 1·152 | 1·152 | 0 | 1·152 | 0 |

Tabelle von Lunge für 30°.

| $P$ | $N_{30}$ * | $d_{gef.}$ | $d_1$ | $\Delta_1$ | $d_2$ | $\Delta_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 13·79 | 2·964 | 1·140 | 1·141 | −0·001 | 1·141 | −0·001 |
| 17·04 | 3·783 | 1·178 | 1·177 | +0·001 | 1·178 | 0 |
| 20·47 | 4·700 | 1·218 | 1·217 | +0·001 | 1·218 | 0 |
| 24·18 | 5·746 | 1·261 | 1·261 | 0 | 1·261 | 0 |
| 27·97 | 6·884 | 1·306 | 1·307 | −0·001 | 1·306 | 0 |

* Die Zahlen für die Normalitäten sind gegen die frühere Mitteilung verändert, weil die Korrektur der Dichten auch eine Korrektur der Normalitäten bedingte.

## Versuche von Kohlrausch und Hallwachs (16° C.).

| $N_{16}$ | $P$ | $d_{gef.}$ | $d_1$ | $\Delta_1$ | $d_2$ | $\Delta_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0·0025 | 0·013275 | 0·9991 | 0·9991 | 0 | 0·9991 | 0 |
| 0·005 | 0·02654 | 0·9993 | 0·9992 | +0·0001 | 0·9993 | 0 |
| 0·01 | 0·05308 | 0·9995 | 0·9995 | 0 | 0·9995 | 0 |
| 0·02 | 0·1061 | 1·0001 | 1·0000 | +0·0001 | 1·0001 | 0 |
| 0·05 | 0·2648 | 1·0018 | 1·0017 | +0·0001 | 1·0016 | +0·0002 |
| 0·1 | 0·5281 | 1·0046 | 1·0043 | +0·0003 | 1·0042 | +0·0004 |
| 0·2 | 1·0505 | 1·0100 | 1·0099 | +0·0001 | 1·0095 | +0·0005 |
| 0·5 | 2·587 | 1·0262 | 1·0255 | +0·0007 | 1·0250 | +0·0012 |
| 1 | 5·046 | 1·0519 | 1·0512 | +0·0007 | 1·0505 | +0·0014 |
| 2 | 9·6315 | 1·1007 | 1·1004 | +0·0003 | 1·0999 | +0·0008 |
| 3 | 13·844 | 1·1467 | 1·1470 | —0·0003 | 1·1472 | —0·0005 |

## Versuche von Bremer.

$P = 3·142$

| $t$ | $N_t$ | $d_{gef.}$ | $d_1$ | $\Delta_1$ | $d_2$ | $\Delta_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 15·00 | — | 1·032 ** | 1·031 | +0·001 | — | — |
| 18·31 | 0·6105 | 1·0312 | 1·0308 | +0·0004 | 1·0302 | +0·0010 |
| 22·54 | 0·6098 | 1·0299 | 1·0297 | +0·0002 | 0·0292 | +0·0007 |
| 27·91 | 0·6088 | 1·0282 | 1·0281 | +0·0001 | 1·0276 | +0·0006 |
| 30·00 | 0·6085 | 1·0274 * | 1·0274 | 0 | 1·0270 | +0·0004 |
| 42·21 | 0·6054 | 1·0226 | 1·0227 | —0·0001 | 1·0223 | +0·0003 |
| 53·47 | 0·6024 | 1·0174 | 1·0176 | —0·0002 | 1·0172 | +0·0002 |
| 60·00 | 0·6006 | 1·0141 * | 1·0141 | 0 | 1·0137 | +0·0004 |
| 68·88 | 0·5975 | 1·0092 | 1·0092 | 0 | 1·0087 | +0·0005 |
| 80·00 | 0·5936 | 1·0023 ** | 1·0023 | 0 | 1·0019 | +0·0004 |

$P = 4·591$

| $t$ | $N_t$ | $d_{gef.}$ | $d_1$ | $\Delta_1$ | $d_2$ | $\Delta_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 15·00 | 0·907 | 1·048 ** | 1·047 | +0·001 | 1·046 | +0·002 |
| 18·25 | 0·9059 | 1·0468 | 1·0459 | +0·0009 | 1·0453 | +0·0015 |
| 28·27 | 0·9030 | 1·0435 | 1·0429 | +0·0006 | 1·0424 | +0·0011 |
| 38·41 | 0·8995 | 1·0394 | 1·0391 | +0·0003 | 1·0385 | +0·0009 |
| 49·50 | 0·8952 | 1·0344 | 1·0341 | +0·0003 | 1·0336 | +0·0008 |
| 60·00 | 0·8906 | 1·0291 * | 1·0287 | +0·0004 | 1·0282 | +0·0009 |
| 61·66 | 0·8897 | 1·0281 | 1·0277 | +0·0004 | 1·0272 | +0·0009 |
| 68·78 | 0·8863 | 1·0241 | 1·0237 | +0·0004 | 1·0232 | +0·0009 |
| 80·00 | 0·8802 | 1·0171 ** | 1·0167 | +0·0004 | 1·0162 | +0·0009 |

* Interpoliert.
** Extrapoliert.

$P = 6 \cdot 940$

| $t$ | $N_t$ | $d_{gef.}$ | $d_1$ | $\Delta_1$ | $d_2$ | $\Delta_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 15·00 | — | 1·073 ** | 1·072 | +0·001 | — | — |
| 16·13 | 1·403 | 1·0721 | 1·0712 | +0·0009 | 1·0706 | +0·0015 |
| 25·97 | 1·398 | 1·0685 | 1·0683 | +0·0002 | 1·0677 | +0·0008 |
| 30·00 | 1·396 | 1·0670 * | 1·0669 | +0·0001 | 1·0663 | +0·0007 |
| 34·09 | 1·394 | 1·0653 | 1·0653 | 0 | 1·0647 | +0·0006 |
| 48·45 | 1·386 | 1·0587 | 1·0587 | 0 | 1·0583 | +0·0004 |
| 60·00 | 1·377 | 1·0527 * | 1·0526 | +0·0001 | 1·0521 | +0·0006 |
| 64·68 | 1·374 | 1·0501 | 1·0499 | +0·0002 | 1·0495 | +0·0006 |
| 75·29 | 1·366 | 1·0439 | 1·0433 | +0·0006 | 1·0428 | +0·0011 |
| 80·00 | 1·361 | 1·0407 * | 1·0403 | +0·0004 | 1·0398 | +0·0009 |
| 99·73 | 1·344 | 1·0269 | 1·0265 | +0·0004 | 1·0260 | +0·0009 |

$P = 10 \cdot 131$

| $t$ | $N_t$ | $d_{gef.}$ | $d_1$ | $\Delta_1$ | $d_2$ | $\Delta_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 15·00 | — | 1·107 ** | 1·106 | +0·001 | — | — |
| 18·29 | 2·112 | 1·1056 | 1·1052 | +0·0004 | 1·1047 | +0·0009 |
| 24·33 | 2·106 | 1·1032 | 1·1031 | +0·0001 | 1·1026 | +0·0006 |
| 29·23 | 2·103 | 1·1014 | 1·1012 | +0·0002 | 1·1008 | +0·0006 |
| 30·00 | 2·102 | 1·1008 * | 1·1009 | —0·0001 | 1·1005 | +0·0003 |
| 34·50 | 2·098 | 1·0987 | 1·0990 | —0·0003 | 1·0986 | +0·0001 |
| 39·76 | 2·093 | 1·0960 | 1·0965 | —0·0005 | 1·0961 | —0·0001 |
| 60·00 | 2·073 | 1·0855* | 1·0858 | —0·0003 | 1·0855 | 0 |
| 70·04 | 2·062 | 1·0795 | 1·0797 | —0·0002 | 1·0794 | +0·0001 |
| 80·00 | 2·049 | 1·0731 ** | 1·0732 | —0·0001 | 1·0728 | +0·0003 |

Versuche von Walter.

| $t$ | $P$ | $N_t$ | $d_{gef.}$ | $d_1$ | $\Delta_1$ | $d_2$ | $\Delta_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 60 | 14·06 | 2·988 | 1·1277 | 1·1279 | —0·0002 | 1·1280 | —0·0003 |
| 60 | 18·23 | 4·036 | 1·1746 | 1·1741 | +0·0005 | 1·1747 | —0·0001 |
| 60 | 22·25 | 5·111 | 1·2191 | 1·2200 | —0·0009 | 1·2205 | —0·0014 |
| 60 | 25·20 | 5·960 | 1·2546 | 1·2546 | 0 | 1·2551 | —0·0005 |
| 60 | 28·74 | 7·027 | 1·2971 | 1·2971 | 0 | 1·2966 | +0·0005 |
| 80 | 18·26 | 3·995 | 1·1607 | 1·1609 | —0·0002 | 1·1613 | —0·0006 |
| 80 | 28·59 | 6·900 | 1·2807 | 1·2807 | 0 | 1·2805 | +0·0002 |

* Interpoliert.

** Extrapoliert.

Ausdehnung von Sodalösungen nach Gerlach.

Die Berechnung geschah ebenso wie in meiner früheren Mitteilung. Nur gebe ich jetzt als Differenzen Δ (abweichend von der früheren Mitteilung) die Werte $\frac{v_t}{v_0}$ ber.— $\frac{v_t}{v_0}$ gef., weil diese Differenzen ebenso wie die im vorstehenden angeführten positiv werden, wenn die berechnete Dichte zu klein ist. Bei 60° sind nach Formel 1) die Dichten der 5prozentigen und der 15prozentigen Lösung 1·0328 und 1·1382. Daher wurden die für die Rechnung nach Formel 2) nötigen Normalitäten bei 60° zu 0·97342, beziehungsweise 3·2183 angenommen.

Lösung mit 5% $Na_2CO_3$

| $t$ | $\frac{v_t}{v_0}$ gef. | $\frac{v_t}{v_0}{}_1$ | $\Delta_1$ | $\frac{v_t}{v_0}{}_2$ | $\Delta_2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 1·0000 | 1·0027 | +0·0027 | 1·0033 | +0·0033 |
| 10 | 1·0019 | 1·0035 | +0·0016 | 1·0038 | +0·0019 |
| 20 | 1·0045 | 1·0055 | +0·0010 | 1·0057 | +0·0012 |
| 30 | 1·0080 | 1·0086 | +0·0006 | 1·0087 | +0·0007 |
| 40 | 1·0119 | 1·0124 | +0·0005 | 1·0125 | +0·0006 |
| 50 | 1·0165 | 1·0169 | +0·0004 | 1·0169 | +0·0004 |
| 60 | 1·0220 | 1·0220 | — | 1·0220 | — |
| 70 | 1·0278 | 1·0277 | —0·0001 | 1·0277 | —0·0001 |
| 80 | 1·0339 | 1·0340 | +0·0001 | 1·0341 | +0·0002 |
| 90 | 1·0402 | 1·0408 | +0·0006 | 1·0409 | +0·0007 |
| 100 | 1·0464 | 1·0482 | +0·0018 | 1·0482 | +0·00018 |

Lösung mit 15% $Na_2CO_3$

| $t$ | $\frac{v_t}{v_0}$ gef. | $\frac{v_t}{v_0}{}_1$ | $\Delta_1$ | $\frac{v_t}{v_0}{}_2$ | $\Delta_2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 1·0000 | 1·0037 | +0·0037 | 1·0042 | +0·0042 |
| 10 | 1·0033 | 1·0054 | +0·0021 | 1·0056 | +0·0023 |
| 20 | 1·0070 | 1·0083 | +0·0013 | 1·0083 | +0·0013 |
| 30 | 1·0112 | 1·0119 | +0·0007 | 1·0118 | +0·0006 |
| 40 | 1·0160 | 1·0162 | +0·0002 | 1·0161 | +0·0001 |
| 50 | 1·0210 | 1·0209 | —0·0001 | 1·0209 | —0·0001 |
| 60 | 1·0263 | 1·0263 | — | 1·0263 | — |
| 70 | 1·0318 | 1·0321 | +0·0003 | 1·0320 | +0·0002 |
| 80 | 1·0379 | 1·0383 | +0·0004 | 1·0383 | +0·0004 |
| 90 | 1·0439 | 1·0450 | +0·0011 | 1·0450 | +0·0011 |
| 100 | 1·0499 | 1·0520 | +0·0021 | 1·0522 | +0·0023 |

### Ergebnis der Prüfung der neuen Formeln.

Als zulässiger Fehler der Formeln ist mit Rücksicht auf die Grundlagen, auf denen sie beruhen, $\pm$ 0·0015 anzusehen.

Mit den zu ihrer Gewinnung benützten Versuchen (Tabelle von Lunge für 30°, Versuche von Walter bei 60° und 80°) stehen sie in befriedigender Übereinstimmung. Gegenüber der Lunge'schen Tabelle kommen nur Abweichungen von $\pm$ 0·001 vor; das ist zulässig, weil die Werte der Tabelle nur mit drei Dezimalen mitgeteilt sind. Die Zahlen von Walter werden (mit Ausnahme des weniger sicheren Wertes für $t = 60°$, $P = 22·25$, bei dem die Abweichungen —0·0009, beziehungsweise —0·0014 betragen) innerhalb der Versuchsfehler dargestellt.

Gegenüber der Tabelle von Gerlach-Lunge für 15° sind bis $P = 7·12$ die berechneten Dichten durchwegs zu klein. Die Abweichungen überschreiten bei Formel 1) nicht 0·0015, bei Formel 2) gehen sie bis 0·002. Formel 1) erweist sich der früher gegebenen Formel VIII entschieden überlegen, während Formel 2) bei 15° nicht besser ist als die früher gegebene Formel VII; nur liegen die größten Fehler jetzt in andern Konzentrationsgebieten.

Gegenüber dieser etwas mangelhaften Übereinstimmung der neuen Formeln mit den Versuchsdaten bei 15° ist es sehr auffällig, daß die Versuche von Kohlrausch und Hallwachs bei 16° viel besser wiedergegeben werden. Auch hier sind für $P = 0·26—9·63$ die berechneten Dichten durchwegs zu klein, aber die größte Abweichung erreicht bei Formel 1) nur 0·0007 und bei Formel 2) 0·0014. Zu erwähnen ist auch, daß der große Fehler (0·0030), den die Formel VII für $P = 13·8$ gegeben hatte, bei Formel 2) vermieden ist; allerdings ist dafür die Übereinstimmung für $P = 2·5—5·0$ bei Formel 2) schlechter als bei Formel VII.

Die Versuche von Bremer werden durch Formel 1) mit einem Fehler von höchstens 0·0009, durch Formel 2) mit einem Fehler von höchstens 0·0015 wiedergegeben. Auch hier ist im ganzen eine Verbesserung gegenüber Formel VII und VIII zu bemerken. Immerhin sind aber die Fehler nicht regellos.

Die berechneten Dichten sind sowohl nach Formel 1) als auch nach 2) für $t = 16-29°$ ausnahmslos zu klein. Außerdem gibt Formel 2) für $P = 3 \cdot 1-6 \cdot 94$ bei allen Temperaturen zu kleine Werte. Ob die Beseitigung dieser systematischen Abweichungen nur durch Vermehrung der Konstanten in den Formeln erreichbar ist, lasse ich dahingestellt.

Erheblich schlechter als die früheren Formeln geben die neuen die Ausdehnung der Sodalösungen nach Gerlach wieder. Abweichungen über 0·0015 treten bei den Temperaturen 0°, 10° und 100° auf, und zwar immer in dem Sinne, daß die berechneten Dichten zu klein sind. Diese Abweichungen erreichen bei 0° 0·004, bei 10° und 100° nur 0·002. Die Abweichungen bei 100° verlieren übrigens dadurch sehr an Bedeutung, daß sie sowohl bei $P = 5$ als bei $P = 15$ auftreten, während der Versuch von Bremer für $P = 6 \cdot 94$, $t = 99 \cdot 73$ nur Abweichungen von 0·0004, beziehungsweise 0·0009 ergibt.

Zusammenfassend kann daher gesagt werden:

Die Formeln 1) und 2) stellen die Dichten der Sodalösungen zwischen 16° bis 90° [Formel 1) schon von 15° an] und mindestens zum Teil auch noch bis 100° mit einem Fehler von 0·001 dar, abwärts bis 10° und aufwärts bis 100° mit einem Fehler von 0·002. Bei tieferen Temperaturen wird der Fehler größer und erreicht bei 0° 0·004.

## Lunge's Tabelle über die Änderung der Dichte mit der Temperatur.

Bringt man die eingangs erwähnte Korrektur an, so erweist sich Lunge's Tabelle als genauer als früher angegeben. Dies geht aus folgendem Vergleiche der korrigierten Lunge'schen Dichten ($d_L$) mit den von Bremer und Walter gefundenen hervor.

Versuche von Bremer.

$P = 3 \cdot 142$

| $t$ | $d_L$ | $d_{gef.}$ | $\Delta$ |
|---|---|---|---|
| 22·54 | 1·031 | 1·030 | +0·001 |
| 42·21 | 1·022 | 1·023 | —0·001 |
| 53·47 | 1·016 | 1·017 | —0·001 |
| 68·88 | 1·007 | 1·009 | —0·002 |

$P = 6\cdot94$

| $t$ | $d_L$ | $d_{gef.}$ | $\Delta$ |
|---|---|---|---|
| 16·13 | 1·072 | 1·072 | 0 |
| 25·97 | 1·068 | 1·069 | −0·001 |
| 34·09 | 1·064 | 1·065 | −0·001 |
| 48·45 | 1·058 | 1·059 | −0·001 |
| 64·68 | 1·048 | 1·050 | −0·002 |
| 75·29 | 1·043 | 1·044 | −0·001 |
| 99·73 | 1·028 | 1·027 | +0·001 |

$P = 10\cdot131$

| $t$ | $d_L$ | $d_{gef.}$ | $\Delta$ |
|---|---|---|---|
| 18·29 | 1·104 | 1·106 | −0·002 |
| 24·33 | 1·101 | 1·103 | −0·002 |
| 29·23 | 1·099 | 1·101 | −0·002 |
| 34·50 | 1·097 | 1·099 | −0·002 |
| 39·76 | 1·095 | 1·096 | −0·001 |
| 70·04 | 1·077 | 1·080 | −0·003 |

Versuche von Walter.

| $P$ | $t$ | $d_L$ | $d_{gef.}$ | $\Delta$ |
|---|---|---|---|---|
| 25·20 | 60 | 1·254 | 1·255 | −0·001 |
| 22·25 | 60 | 1·220 | 1·219 | +0·001 |
| 18·26 | 80 | 1·158 | 1·161 | −0·003 |
| 18·23 | 60 | 1·173 | 1·175 | −0·002 |
| 14·06 | 60 | 1·125 | 1·128 | −0·003 |

Die Angaben der Lunge'schen Tabelle sind also meist zu niedrig; die Abweichungen gehen bis 0·003. Dementsprechend fallen auch die Abweichungen zwischen der Tabelle und den Formeln 1) und 2) aus, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

$P = 26\cdot04$

| $t$ | $N_t$ | $d_L$ | $d_1 = d_2$ | $\Delta$ |
|---|---|---|---|---|
| 30 | 6·293 | 1·282 | 1·283 | −0·001 |
| 40 | 6·263 | 1·276 | 1·277 | −0·001 |
| 50 | 6·234 | 1·270 | 1·271 | −0·001 |
| 60 | 6·204 | 1·264 | 1·265 | −0·001 |
| 70 | 6·165 | 1·256 | 1·258 | −0·002 |
| 80 | 6·126 | 1·248 | 1·250 | −0·002 |
| 90 | 6·082 | 1·239 | 1·243 | −0·004 |
| 100 | 6·0375 | 1·230 | 1·234 | −0·004 |

$P = 22 \cdot 29$

| $t$ | $N_t$ | $d_L$ | $d_1$ | $\Delta_1$ | $d_2$ | $\Delta_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 30 | 5·206 | 1·239 | 1·238 | +0·001 | 1·239 | 0 |
| 40 | 5·181 | 1·233 | 1·233 | 0 | 1·233 | 0 |
| 50 | 5·155 | 1·227 | 1·227 | 0 | 1·228 | —0·001 |
| 60 | 5·126 | 1·220 | 1·221 | —0·001 | 1·221 | —0·001 |
| 70 | 5·092 | 1·212 | 1·214 | —0·002 | 1·214 | —0·002 |
| 80 | 5·067 | 1·206 | 1·207 | —0·001 | 1·207 | —0·001 |
| 90 | 5·042 | 1·200 | 1·199 | +0·001 | 1·200 | 0 |
| 100 | 5·013 | 1·193 | 1·191 | +0·002 | 1·192 | +0·001 |

$P = 14 \cdot 0$

| $t$ | $N_t$ | $d_L$ | $d_1$ | $\Delta_1$ | $d_2$ | $\Delta_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 3·048 | 1·155 | 1·152 | +0·003 | 1·152 | +0·003 |
| 10 | 3·035 | 1·150 | 1·151 | —0·001 | 1·150 | 0 |
| 20 | 3·024 | 1·146 | 1·147 | —0·001 | 1·147 | —0·001 |
| 30 | 3·014 | 1·142 | 1·143 | —0·001 | 1·143 | —0·001 |
| 40 | 3·0005 | 1·137 | 1·139 | —0·002 | 1·138 | —0·001 |
| 50 | 2·985 | 1·131 | 1·133 | —0·002 | 1·133 | —0·002 |
| 60 | 2·969 | 1·125 | 1·127 | —0·002 | 1·127 | —0·002 |
| 70 | 2·953 | 1·119 | 1·121 | —0·002 | 1·121 | —0·002 |
| 80 | 2·937 | 1·113 | 1·114 | —0·001 | 1·114 | —0·001 |
| 90 | 2·919 | 1·106 | 1·107 | —0·001 | 1·107 | —0·001 |
| 100 | 2·903 | 1·100 | 1·100 | 0 | 1·100 | 0 |

$P = 6 \cdot 65$

| $t$ | $N_t$ | $d_L$ | $d_1$ | $\Delta_1$ | $d_2$ | $\Delta_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 1·346 | 1·074 | 1·071 | +0·003 | 1·070 | +0·004 |
| 10 | 1·342 | 1·070 | 1·069 | +0·001 | 1·069 | +0·001 |
| 20 | 1·338 | 1·067 | 1·067 | 0 | 1·066 | +0·001 |
| 30 | 1·332 | 1·063 | 1·064 | —0·001 | 1·063 | 0 |
| 40 | 1·327 | 1·059 | 1·060 | —0·001 | 1·059 | 0 |
| 50 | 1·321 | 1·054 | 1·055 | —0·001 | 1·054 | 0 |
| 60 | 1·314 | 1·048 | 1·050 | —0·002 | 1·049 | —0·001 |
| 70 | 1·306 | 1·042 | 1·044 | —0·002 | 1·043 | —0·001 |
| 80 | 1·300 | 1·037 | 1·037 | 0 | 1·037 | 0 |
| 90 | 1·292 | 1·031 | 1·031 | 0 | 1·030 | +0·001 |
| 100 | 1·286 | 1·026 | 1·023 | +0·003 | 1·023 | +0·003 |

Für Temperaturen zwischen 16° und 80° werden die aus Formel 1) folgenden Dichten den Angaben der Lunge'schen

Tabelle vorzuziehen sein, da in diesem Intervall die Formel 1) für genügend viele Konzentrationen geprüft ist und von den Beobachtungen höchstens um 0·0015 abweicht, während Lunge's Tabelle Abweichungen bis 0·003 gibt. Wünscht man auf Grund der Formel 1) eine Tabelle anzulegen, welche für den praktischen Gebrauch die Abhängigkeit des Prozentgehaltes von der scheinbaren (mit dem Aräometer oder der Mohr'schen Wage bestimmten) Dichte angibt, so ist die Formel zu benützen:

$$d_s = (d_1 - 0\cdot 0012)[2\cdot 0012 - d'^{\circ}_{w} + \alpha(t - t_0)].$$

Hierin bedeutet $d_s$ die scheinbare Dichte, $\alpha$ den kubischen Ausdehnungskoeffizienten des Glases des Aräometers oder Senkkörpers, $t_0$ die Temperatur der Justierung des Instrumentes (Temperatur des Wassers, das bei der Dichtebestimmung in Luft die Dichte 1 zeigt), $d'^{\circ}_{w}$ die wahre Dichte des reinen Wassers bei dieser Temperatur, $t$ die Temperatur der Sodalösung.

Für Temperaturen über 80° und unter 15° kann die Lunge'sche Tabelle zur Prüfung der Formeln 1) und 2) herangezogen werden. Diese Prüfung ergibt bei 0° (in Übereinstimmung mit den Gerlach'schen Ausdehnungsversuchen), daß die Dichten nach Formel 1) und 2) um 0·003 bis 0·004 zu niedrig sein können. Bei 10° stimmen die Formeln mit der Tabelle auf 0·001 überein, während sie nach Gerlach um rund 0·002 zu niedrige Werte geben sollen. Bei 100° und für die konzentriertesten Lösungen schon bei 90° weichen die Formeln von der Lunge'schen Tabelle bei 0·004 ab. Der Abweichung für $P = 6\cdot 65$ kann mit Rücksicht auf die ziemlich gute Übereinstimmung der Formeln mit dem Bremer'schen Werte für $P = 6\cdot 94$ keine Bedeutung beigelegt werden. Auch das Gewicht der Abweichungen für $P = 26\cdot 04$ wird dadurch vermindert, daß bei dieser Konzentration die Tabelle auch bei 80° und 70° mit den Formeln nicht stimmt. Bemerkenswert ist ferner, daß die Formeln für $P = 14$ mit der Tabelle stimmen, dagegen für $P = 15$ von den Gerlach'schen Versuchen abweichen. Für alle Abweichungen zwischen den Formeln und der Tabelle ist übrigens zu berücksichtigen, daß sie die möglichen Fehler der Tabelle (0·003) nicht wesentlich übersteigen.

Als Gesamtergebnis dieser Vergleichung kann ausgesprochen werden, daß die Formeln im Hinblick auf die Nichtübereinstimmung ihrer Abweichungen gegen die Versuchsreihen verschiedener Beobachter möglicherweise sogar abwärts bis 10° und aufwärts bis 100° brauchbar sein können, daß dagegen ihre Ungenauigkeit bei 0° wahrscheinlich ist.

## Dichten der Ätznatronlösungen.

Die von mir gegebene, durch einen Rechenfehler entstellte Formel XIV ist zu ersetzen durch

$$d_t = d^t_w + (0\cdot0116027 - 0\cdot0^4 25111\,t + 0\cdot0^6 10222\,t^2)P -$$
$$- (0\cdot0^4 10817 - 0\cdot0^6 36748\,t + 0\cdot0^9 2034\,t^2)P^2. \quad 3)$$

Infolgedessen sind bei der Berechnung der Versuche von Le Blanc sowie Le Blanc und Rohland die dort angeführten berechneten Werte ($d_{XIV}$) zu ersetzen durch 1·0952, 1·0391, 1·0407. Das Ergebnis der Vergleichung ändert sich dadurch nicht wesentlich; die Differenzen sind jetzt +0·0016, +0·0025, +0·0057.

Für 18° folgt aus Formel 3) $d_t = d^t_w + 0\cdot011184\,P - 0\cdot0^5 427\,P^2$; das stimmt nicht mit der in meiner ersten Mitteilung erwähnten Mac Gregor'schen Formel für kleine $P$ $d_t = d^t_w + 0\cdot014563\,P$. In der Tat hat schon der Referent in den Jahresberichten für Chemie bei Mac Gregor einen Druckfehler vermutet.

Die übrigen Formeln (insbesondere auch XIII) bedürfen keiner Abänderung, da zu ihrer Ableitung keine Lunge'schen Zahlen benützt wurden, wohl aber meine Angaben über die Abweichungen Lunge'scher Zahlen von denen anderer Beobachter und von meinen Formeln.

Die an den Lunge'schen Zahlen für 15° anzubringende Korrektur beträgt bis $P = 7$ —0·001, darüber —0·002. Die Abweichungen zwischen den Zahlen Lunge's und Pickering's liegen dann zwischen —0·003 und +0·002, während sie früher mit —0·001 bis +0·004 angegeben wurden. Die Übereinstimmung zwischen den Zahlen von Gerlach-Schiff und

Lunge wird durch Anbringung der Korrektur verschlechtert; die Lunge'schen Zahlen sind dann durchwegs niedriger, und zwar bis um 0·005.

Der Vergleich der Lunge'schen Tabelle für beliebige Temperaturen mit den Versuchen von Walter ergibt bei Berücksichtigung der Korrektur folgendes:

| $t$ | $P$ | $d_L$ | $d_{gef.}$ | $\Delta$ |
|---|---|---|---|---|
| 60° | 23·06 | 1·231 | 1·230 | +0·001 |
| 60 | 20·43 | 1·204 | 1·202 | +0·002 |
| 60 | 17·32 | 1·173 | 1·168 | +0·005 |
| 60 | 14·45 | 1·139 | 1·137 | +0·002 |
| 60 | 11·20 | 1·104 | 1·101 | +0·003 |
| 80 | 23·25 | 1·221 | 1·220 | +0·001 |
| 80 | 14·33 | 1·127 | 1·122 | +0·005 |

Die Übereinstimmung ist also besser geworden, aber immerhin wenig befriedigend.

Im ganzen ergibt sich, daß die Lunge'sche Tabelle bei 15° auf 0·003, bei 60° und 80° auf 0·005 unsicher ist.

Der Vergleich der Lunge'schen Tabelle mit Formel 3) ergibt folgendes:

$P = 30$

| $t$ | $d_L$ | $d_3$ | $\Delta$ |
|---|---|---|---|
| 0° | 1·339 | 1·338 | +0·001 |
| 10 | 1·333 | 1·334 | —0·001 |
| 20 | 1·329 | 1·329 | 0 |
| 40 | 1·317 | 1·318 | —0·001 |
| 60 | 1·306 | 1·307 | —0·001 |
| 80 | 1·295 | 1·295 | 0 |
| 100 | 1·284 | 1·283 | +0·001 |

$P = 25$

| $t$ | $d_L$ | $d_3$ | $\Delta$ |
|---|---|---|---|
| 0° | 1·283 | 1·283 | 0 |
| 10 | 1·277 | 1·279 | —0·002 |
| 20 | 1·271 | 1·275 | —0·004 |
| 40 | 1·260 | 1·263 | —0·003 |
| 60 | 1·249 | 1·251 | —0·002 |
| 80 | 1·237 | 1·239 | —0·002 |
| 100 | 1·225 | 1·226 | —0·001 |

$P = 20$

| $t$ | $d_L$ | $d_s$ | Δ |
|---|---|---|---|
| 0° | 1·231 | 1·228 | +0·003 |
| 10 | 1·225 | 1·224 | +0·001 |
| 20 | 1·220 | 1·220 | 0 |
| 40 | 1·210 | 1·209 | +0·001 |
| 60 | 1·200 | 1·197 | +0·003 |
| 80 | 1·189 | 1·184 | +0·005 |
| 100 | 1·178 | 1·170 | +0·008 |

$P = 10$

| $t$ | $d_L$ | $d_s$ | Δ |
|---|---|---|---|
| 0° | 1·119 | 1·115 | +0·004 |
| 10 | 1·116 | 1·113 | +0·003 |
| 20 | 1·111 | 1·109 | +0·002 |
| 40 | 1·103 | 1·100 | +0·003 |
| 60 | 1·092 | 1·089 | +0·003 |
| 80 | 1·081 | 1·076 | +0·005 |
| 00 | 1·068 | 1·062 | +0·006 |

$P = 5$

| $t$ | $d_L$ | $d_s$ | Δ |
|---|---|---|---|
| 0° | 1·059 | 1·058 | +0·001 |
| 10 | 1·056 | 1·056 | 0 |
| 20 | 1·052 | 1·054 | —0·002 |
| 40 | 1·046 | 1·046 | 0 |
| 60 | 1·036 | 1·036 | 0 |
| 80 | 1·025 | 1·024 | +0·001 |
| 100 | 1·013 | 1·010 | +0·003 |

$P = 1$

| $t$ | $d_L$ | $d_s$ | Δ |
|---|---|---|---|
| 0° | 1·015 | 1·011 | +0·004 |
| 10 | 1·012 | 1·011 | +0·001 |
| 20 | 1·009 | 1·009 | 0 |
| 40 | 1·002 | 1·003 | —0·001 |
| 60 | 0·993 | 0·994 | —0·001 |
| 80 | 0·980 | 0·982 | —0·002 |
| 100 | 0·969 | 0·969 | 0 |

Die Übereinstimmung zwischen Formel und Tabelle ist durch die angebrachten Korrekturen ganz wesentlich verbessert worden. Die Abweichungen übersteigen nur für zwei Angaben

bei 100° die aus den Beobachtungen bei 15°, 60° und 80° folgende Unsicherheit der Tabelle. Die großen Abweichungen für 100° treten bei Konzentrationen auf, innerhalb deren auch eine starke Abweichung der Tabelle von einer Walter'schen Beobachtung bei 80° liegt. Ein entscheidendes Argument gegen Formel 3) kann somit aus der Lunge'schen Tabelle nicht abgeleitet werden. Da ferner die Formel 3) die vorläufig zuverlässigsten Beobachtungen besser darstellt als Lunge's Tabelle, wird sie bis auf weiteres der Tabelle vorzuziehen sein. Auch für die praktisch fast ausschließlich vorkommenden, schwach $CO_2$-haltigen Lösungen ist Lunge's Tabelle nicht vorzuziehen, da sie zum Teile niedrigere Dichten gibt als Formel 3).

## Lösungen von NaHO und $Na_2CO_3$.

Die Abänderung der Formeln für die $Na_2CO_3$-Lösungen erforderte die Neuberechnung der Formeln für gemischte Lösungen; sie wurde in derselben Weise wie früher vorgenommen.

Für 60° sind die Formeln XV und XVI zu ersetzen durch

$$d_{60} = 0\cdot9833+0\cdot051255\,N'_{60}-0\cdot0^{3}9487\,N'^{2}_{60}+ \\ +0\cdot04099\,N''_{60}-0\cdot0^{3}8730\,N''^{2}_{60}-0\cdot0020069^{*}\,N'_{60}N''_{60} \quad 4)$$

$$d_{60} = 0\cdot9833+0\cdot0096828\,P'+0\cdot0^{4}4298\,P'^{2}+ \\ +0\cdot010464\,P''+0\cdot0^{4}1050\,P''^{2}+0\cdot0^{4}4040\,P'P''.^{**} \quad 5)$$

Den Vergleich dieser Formeln mit den Beobachtungen habe ich nunmehr auf Walter's Versuche an Ätznatronlösungen ausgedehnt, die ja wegen ihres (wenn auch geringen) $CO_2$-Gehaltes ebenfalls gemischte Lösungen waren. Es ergibt sich:

| Nummer | $d_{gef.}$ | $d_4$ | $\Delta_4$ | $d_5$ | $\Delta_5$ |
|---|---|---|---|---|---|
| III. 1. | 1·2312 | 1·2309 | +0·0003 | 1·2313 | −0·0001 |
| III. 2. | 1·2026 | 1·2026 | 0 | 1·2023 | +0·0003 |
| III. 3. | 1·1692 | 1·1689 | +0·0003 | 1·1683 | +0·0009 |
| III. 4. | 1·1374 | 1·1374 | 0 | 1·1375 | −0·0001 |
| III. 5. | 1·1020 | 1·1020 | 0 | 1·1025 | −0·0005 |

* Ohne Korrektur 0·0018217.

** Ohne Korrektur $0\cdot0^{4}5348\,P'P''$.

| Nummer | $d_{gef.}$ | $d_4$ | $\Delta_4$ | $d_5$ | $\Delta_5$ |
|---|---|---|---|---|---|
| V. 1. | 1·2621 | 1·2611 | +0·0010 | 1·2614 | +0·0007 |
| V. 2. | 1·2302 | 1·2311 | —0·0009 | 1·2309 | —0·0007 |
| V. 3. | 1·1952 | 1·1985 | —0·0033 | 1·1983 | —0·0031 |
| V. 4. | 1·1594 | 1·1597 | —0·0003 | 1·1591 | +0·0003 |
| V. 5. | 1·1521 | 1·1525 | —0·0004 | 1·1520 | +0·0001 |
| V. 6. | 1·1158 | 1·1167 | —0·0009 | 1·1168 | —0·0010 |

Die Differenzen übersteigen (abgesehen von dem weniger zuverlässigen Versuche V. 3.) nicht 0·0010.

Für 80° sind die Formeln XVII und XVIII zu ersetzen durch

$$d_{80} = 0{\cdot}9719 + 0{\cdot}051134 N'_{80} - 0{\cdot}0^{3}9295 N'^{2}_{80} + 0{\cdot}04072 N''_{80} - 0{\cdot}000810 N''^{2}_{80} - 0{\cdot}0019753 N'_{80} N''_{80}{}^{*} \qquad 6)$$

$$d_{80} = 0{\cdot}9719 + 0{\cdot}0095523 P' + 0{\cdot}0^{4}4362 P'^{2} + 0{\cdot}010248 P'' + 0{\cdot}0^{4}1728 P''^{2} + 0{\cdot}0^{4}4200 P'P''.^{**} \qquad 7)$$

Der Vergleich mit den Beobachtungen ergibt:

| Nummer | $d_{gef.}$ | $d_6$ | $\Delta_6$ | $d_7$ | $\Delta_7$ |
|---|---|---|---|---|---|
| IV. 1. | 1·2207 | 1·2205 | +0·0002 | 1·2204 | +0·0003 |
| IV. 2. | 1·1232 | 1·1231 | +0·0001 | 1·1231 | +0·0001 |
| VI. 1. | 1·2510 | 1·2510 | 0 | 1·2513 | —0·0003 |
| VI. 2. | 1·1417 | 1·1416 | +0·0001 | 1·1410 | +0·0007 |
| VII. 1. | 1·157 | 1·160 | —0·003 | 1·159 | —0·002 |
| VII. 2. | 1·142 | 1·147 | —0·005 | 1·147 | —0·005 |
| VII. 3. | 1·126 | 1·125 | +0·001 | 1·125 | +0·001 |
| VII. 4. | 1·097 | 1·094 | +0·003 | 1·094 | +0·003 |

Mit Ausnahme von VII. 2. überschreiten die Abweichungen nicht die wahrscheinlichen Fehler der Beobachtungen.

Ebenso wie früher wurden endlich Formeln für beliebige Temperaturen abgeleitet, welche an Stelle der Formeln XIX und XX zu treten haben. Sie lauten:

$$\begin{aligned} d_t = d^t_w &+ (0{\cdot}053348 - 0{\cdot}0^{4}5650 t + 0{\cdot}0^{6}3603 t^2) N'_t \\ &- (0{\cdot}0010962 - 0{\cdot}0^{5}3583 t + 0{\cdot}0^{7}1873 t^2) N'^{2}_t \\ &+ (0{\cdot}04405 - 0{\cdot}0^{4}791\, t + 0{\cdot}0^{6}469\, t^2) N''_t \\ &- (0{\cdot}001081 - 0{\cdot}0^{5}370\, t + 0{\cdot}0^{8}39\, t^2) N''^{2}_t \\ &- (0{\cdot}0022106 - 0{\cdot}0^{5}4753 t + 0{\cdot}0^{7}2263 t^2) N'_t N''_t \end{aligned} \qquad 8)$$

---

* Ohne Korrektur $0{\cdot}0017395 N'_{80} N''_{80}$.

** Ohne Korrektur $0{\cdot}046090 P'P''$.

$$\begin{aligned} d_t = d^t_w &+ (0\cdot0103829 - 0\cdot0^4 15527\,t + 0\cdot0^7 643\,t^2)P' \\ &+ (0\cdot0^4 3689 + 0\cdot0^6 1534\,t - 0\cdot0^9 865\,t^2)P'^2 \\ &+ (0\cdot0116027 - 0\cdot0^4 25111\,t + 0\cdot0^6 10222\,t^2)P'' \\ &- (0\cdot0^4 10817 - 0\cdot0^6 36748\,t + 0\cdot0^9 2034\,t^2)P''^2 \\ &+ (0\cdot0^4 30453 + 0\cdot0^6 22988\,t - 0\cdot0^8 10684\,t^2)P'P''. \qquad 9) \end{aligned}$$

Die Prüfung dieser Formeln an den Walter'schen Messungen bei 11·5° ergab:

| Nummer | $d_{gef.}$ | $d_8$ | $\Delta_8$ | $d_9$ | $\Delta_9$ |
|---|---|---|---|---|---|
| VII. 1. | 1·196 | 1·200 | —0·004 | 1·200 | —0·004 |
| VII. 2. | 1·182 | 1·187 | —0·005 | 1·187 | —0·005 |
| VII. 3. | 1·164 | 1·164 | 0 | 1·164 | 0 |
| VII. 4. | 1·136 | 1·132 | +0·004 | 1·132 | +0·004 |
| VII. 5. | 1·186 | 1·190 | —0·004 | 1·189 | —0·003 |

Die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung ist bei den neuen Formeln besser als bei den früheren; immerhin dürften aber die Abweichungen die Versuchsfehler noch übersteigen. Es kann daher auch für die Formeln 8) und 9) dasselbe gesagt werden, was in der ersten Mitteilung über die Formeln XIX und XX gesagt wurde.

# Über Säureamidbildung und Esterverseifung durch Ammoniak

von

**Hans Meyer.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Dezember 1905.)

Beim Zusammentreffen von Säureestern mit Ammoniak werden in der Regel Säureamide gebildet. Diese Reaktion ist so allgemein, daß vielfach angenommen wird, daß sie die einzige zu erwartende sei.

So schreibt z. B. Lassar-Cohn:[1] »Zur Spaltung von Estern ist es (das Ammoniak) unbrauchbar, weil es bei ihrer Zerlegung nicht die zugehörige Säure, sondern deren Amid liefert...... Ausnahmen sind hier kaum bekannt.« Es sind indessen in der Literatur doch verschiedentlich Fälle beschrieben — und deren Zahl wird im folgenden noch vermehrt werden —, wo an Stelle des erwarteten Amids das Ammonsalz, zuweilen als ausschließliches Reaktionsprodukt, erhalten oder wo überhaupt keine wahrnehmbare Einwirkung von Ammoniak auf den betreffenden Ester konstatiert wurde.

Bevor näher in die Besprechung dieser Beobachtungen eingegangen wird, seien einige allgemeine Bemerkungen über die Darstellung von Säureamiden gestattet.

Seit man gelernt hat, die Säurechloride in einfacher und quantitativ befriedigender Weise darzustellen, ist die Amidbildung aus ersteren wohl die wichtigste und meistgeübte einschlägige Reaktion geworden.

[1] Arbeitsmethoden, p. 1156 (1903).

Immerhin gibt es Fälle, wo diese Methode insofern versagt, als das als Hauptprodukt gebildete Amid durch sekundär entstandene Nebenprodukte, wie Nitril oder sekundäres Amid, verunreinigt sein kann oder die Trennung vom Salmiak Schwierigkeiten verursacht u. dergl.

Hier muß dann wieder zur Methode der Amidbildung aus dem Ester zurückgegriffen werden, welche, da ja die Ester selbst leicht aus den Säurechloriden zu erhalten sind, oft mit vorzüglichem Erfolge benützt werden kann.

Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Ester können zwei Reaktionen in Frage kommen; erstens die nach der Gleichung

$$R.CO—OCH_3+NH_3 = R.CO—NH_2+CH_3OH$$

verlaufende Amidbildung und zweitens die unter Mitwirkung von Wasser zu stande kommende Verseifung:

$$R.CO—OCH_3+NH_4OH = R.CO—ONH_4+CH_3OH.$$

Die Entstehung von Ammonsalz könnte auch so erklärt werden, daß primär gebildetes Amid selbst, unter den Reaktionsbedingungen unbeständig, Wasser anlagert. Für das Endresultat ist dies gleichgültig, aber es wird später gezeigt werden, daß wenigstens für gewisse Fälle, wo an Stelle des erhofften Amids Ammonsalz erhalten wird, die intermediäre Bildung des ersteren ausgeschlossen erscheint.

Will man also die Ammonsalzbildung möglichst hintanhalten, so muß man trachten, das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten entsprechend zu modifizieren.

Das Nächstliegende ist natürlich, zu versuchen, die Reaktion bei Abwesenheit von Wasser auszuführen, mit gasförmigem oder flüssigem trockenen Ammoniak oder unter Zuhilfenahme von Alkohol als Lösungsmittel.

Die erstere Methode (Einleiten von Ammoniak in den siedenden Ester) wird wohl nur ganz ausnahmsweise[1] benutzt und liefert unliebsame Nebenprodukte (sekundäre Amide, polymere Nitrile etc.).

---

[1] Tingle, Am. chem. Journal, *24*, 281 (1900); *25*, 151 (1901).

Flüssiges Ammoniak dürfte auch nur in den seltensten Fällen von Nutzen sein. Abgesehen davon, daß es ein nicht überall leicht zugängliches Reagens bildet, ist seine Handhabung unbequem, die Reaktionsdauer außerordentlich lang und die Ausbeute an Amid unbefriedigend.

Was nun das alkoholische Ammoniak anbelangt, so bietet es gewisse Vorteile. Vor allem ermöglicht es vielfach infolge seines Lösungsvermögens für Ester das Arbeiten in einem homogenen Medium und damit eine raschere Umsetzung. Ferner gestattet es ein Arbeiten bei höherer Temperatur.

Dagegen treten hier immer Nebenreaktionen ein, die entstehenden Amide sind nie ganz rein und vor allem ist die Reaktion durch die reversible Gleichung

$$R.COOCH_3 + NH_3 \rightleftarrows R.CONH_2 + CH_3OH$$

begrenzt.

Wenn auch im allgemeinen die Rückbildung von Ester aus dem Amid quantitativ erst bei höherer Temperatur störend bemerkbar wird, kann sie doch in gewissen Fällen,[1] namentlich bei Gegenwart von viel überschüssigem Alkohol, schon unter 100° zur Hauptreaktion werden.

Bonz[2] rät daher, »die Amidbildung aus Ester und Ammoniak bei möglichst niederer Temperatur und unter Vermeidung von Alkoholzusatz zu erstreben«.

Das empfehlenswerteste Verfahren bleibt daher das Digerieren des Esters mit konzentriertem wässerigen Ammoniak in geschlossenen Gefäßen.

Sehr viele Ester werden schon bei Zimmertemperatur im Verlauf von Stunden, Tagen oder allerhöchstens Wochen nahezu vollständig umgewandelt. Da die meisten Amide auch ein Erhitzen auf 100° mit wässerigem Ammoniak vertragen, kann man hiedurch die Reaktionsdauer oft erheblich abkürzen.

Immerhin ist dann aber die Gefahr einer Verseifung zu erwägen. So haben Einhorn und Konek konstatiert,[3] daß

---

1 Kirpal, Monatshefte für Chemie, *21*, 959 (1900).

2 Zeitschrift für physik. Chemie, *2*, 900 (1888).

3 Berl. Ber., *26*, 969 (1893).



sowohl der *R*- als auch der *L*-Ekgoninmethylester von wässerigem Ammoniak bei 100° verseift werden, während sich das Amid bei Anwendung von alkoholischem Ammoniak erhalten ließ.

An dieser Stelle wären auch die Versuche von Salkowsky[1] und Thieme[2] mit substituierten Oxybenzoësäureestern anzuführen, die wenigstens teilweise infolge allzu hoher Reaktionstemperatur abnormal verliefen.

Ist man gezwungen, leicht verseifbare Ester zu verarbeiten, die gleichzeitig langsam mit Ammoniak reagieren, so sind trotz aller Vorsichtsmaßregeln die Ausbeuten nicht immer befriedigend. Derartige Erfahrungen hat A. W. Hofmann[3] in der Fettreihe gemacht; er konnte hier selten mehr als 70% Amid neben dem stets mitgebildeten Ammonsalz isolieren.

Daß im allgemeinen die Arbeitsweise mit wässerigem Ammoniak derjenigen mit alkoholischem überlegen ist, ist wiederholt konstatiert worden, namentlich in der Pyridinreihe.

Einen quantitativen Vergleich habe ich beim Benzoesäure- und Phenylessigsäureäthylester angestellt, für welche beiden Substanzen von Fischer und Dilthey[4] die entsprechenden Bestimmungen mit alkoholischem Ammoniak vorliegen.

Es lieferten 3 *g* Benzoesäureester, mit 20 $cm^3$ bei 0° gesättigtem, alkoholischem Ammoniak 26 Stunden auf 125° (175°) erhitzt, 0·13 *g* (0·404 *g*) Amid (Fischer und Dilthey), das entspricht 5·37, respektive 16·8% der Theorie.

Beim 48stündigen Stehenlassen derselben Menge Ester bei Zimmertemperatur mit 100 $cm^3$ wässerigen Ammoniaks (gewöhnliches käufliches Produkt vom spezifischen Gewicht 0·910) wurden dagegen 1·47 *g* Amid erhalten (Meyer), entsprechend 60·8% der Theorie.

Die analogen Versuche mit Phenylessigester ergaben bei Anwendung alkoholischen Ammoniaks 23·4, respektive 75%, bei Benutzung wässerigen Ammoniaks 82%.

---

1 Berl. Ber., *4*, 873 (1871).

2 Journal für prakt. Chemie, *43*, 451 (1891).

3 Berl. Ber., *15*, 977 (1882).

4 Berl. Ber., *35*, 844 (1902).

Diese Versuche zeigen nicht nur, daß die Ausbeuten mit wässerigem Ammoniak schon bei gewöhnlicher Temperatur weit besser sind, sondern auch, daß man aus den Zahlen, die man für die Geschwindigkeit der Amidbildung mit dem einen Reagens gefunden hat, noch keinerlei Schlüsse ziehen kann: während durch alkoholisches Ammoniak Phenylacetamid vier- bis fünfmal so schnell gebildet wird als Benzamid, ist das Verhältnis für wässeriges Ammoniak ungefähr 4:3 und kann sich unter anderen Reaktionsbedingungen (Temperatur, Konzentration des $NH_3$, Sonnenlicht) noch mehr zu Gunsten des Benzamids ändern.

Die Säureamidbildung haben wir uns offenbar[1] in zwei Phasen verlaufend zu denken: primär entsteht ein Additionsprodukt

$$\begin{array}{l} \quad\ \ \mathrm{OAlk} \\ \quad / \\ \mathrm{R.C{-}O{-}H,} \\ \quad | \\ \ \ \mathrm{NH_2} \end{array}$$

das dann unter Alkoholabspaltung zerfällt:

$$\begin{array}{lcl} \quad\ \ \mathrm{OAlk} & & \\ \quad / & & \\ \mathrm{R.C{-}OH} & = & \mathrm{R.C{=}O + AlkOH} \\ \quad | & & \quad | \\ \ \ \mathrm{NH_2} & & \ \ \mathrm{NH_2} \end{array}$$

Die Amidbildung wird um so rascher erfolgen, je geringer die Absättigung der Valenzen innerhalb der Carbonylgruppe ist. Das ist offenbar der Fall, wenn die dem Ester zu Grunde liegende Säure »stark« ist, d. h. wenn mit dem Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe stark negative Komplexe verbunden sind. Man kann dies durch das Schema $\overset{-}{R}{-}\overset{|}{C}{=}\overset{-}{O}$ veranschaulichen. Ist die Säure »schwach«, d. h. sind die Gegensätze zwischen Carbonylsauerstoff und -kohlenstoff groß $\overset{+}{R}{-}\overset{|}{C}{=}\overset{-}{O}$, so wird wenig Tendenz zur Addition an die Carbonylgruppe und damit erschwerte Amidbildung vorliegen.

---

[1] Siehe auch A. Michael, J. pr. *60*, 411 (1899).



So gibt z. B. der Trichloressigester sehr leicht das Amid:[1]

$$\begin{array}{l} \phantom{Cl-C-C}OC_2H_5 \\ Cl \searrow \quad\;\; \nearrow \\ Cl \rightarrow \overset{-}{C}-C-O \cdots H, \\ Cl \nearrow \quad\;\; \vdots \\ \phantom{Cl-C-}NH_2 \end{array}$$

während das Trimethylacetamid:[2]

$$\begin{array}{l} CH_3 \searrow \\ CH_3 \rightarrow \overset{+}{C}-C=O \\ CH_3 \nearrow \quad\;\; | \\ \phantom{CH_3-C-}NH_2 \end{array}$$

überhaupt nicht aus dem Ester erhalten werden kann.

Führt man aber an die Stelle der positivierenden Alkyloxydgruppe in dem Ester das negativierende Chlor ein, d. h. verwendet man zur Amidbildung das Säurechlorid:

$$\begin{array}{l} \phantom{CH_3-C-C}\overset{-}{Cl} \\ CH_3 \searrow \quad\;\; \nearrow \\ CH_3 \rightarrow C-C=O, \\ CH_3 \nearrow \quad\;\; \vdots \quad \vdots \end{array}$$

so erfolgt alsbald nahezu quantitative Amidbildung.

Die Darstellung des Trimethylacetylchlorids erfolgt sehr leicht mittels Thionylchlorid. Das Chlorid wurde in Äther gelöst und Ammoniak eingeleitet. Man filtriert von ausgeschiedenem Salmiak und kristallisiert aus Äther um.

## Sterische Behinderung der Säureamidbildung.

Nicht nur die Qualität der mit dem Carboxylkohlenstoff verbundenen Reste beeinflußt die Fähigkeit des Esters, sich in Amid verwandeln zu lassen, sondern auch die räumliche Anordnung derselben.

Die erste einschlägige Beobachtung wurde in der Pyridinreihe gemacht.

Für andere Zwecke hatte ich eine Anzahl substituierter Kynurine darzustellen und wählte gelegentlich die Methode

---

[1] Malaguti, Ann., *56*, 288 (1845).

[2] Bannow, Berl. Ber., *35*, 856 (1902).

des Hofmann'schen Abbaues, welche ebenso wie bei der Cinchoninsäure selbst bei mehreren α-substituierten Säuren über das Aminochinolin weg zum Ziele führte. Da, wie ich schon angegeben habe,[1] in der Pyridinreihe der Umweg über die Ester von Vorteil ist, wurde stets dieses Verfahren eingeschlagen.

### Einwirkung von Ammoniak auf β-Methylcinchoninsäureester.

$COOCH_3$

$—CH_3$

N

Die nach Miller[2] durch Oxydation von 3,4-Dimethylchinolin mittels Chromsäure in recht mäßiger Ausbeute erhaltene Säure reagiert sehr leicht beim Kochen mit Thionylchlorid und ergibt eine auch beim weiteren Erhitzen klar bleibende Lösung (Unterschied von der Cinchoninsäure).

Das schön kristallisierende Chlorid schmilzt nach dem Waschen mit Benzol, worin es, ebenso wie in den übrigen organischen Lösungsmitteln, unlöslich ist, bei 175°. Es bildet lange, oft zu Drusen vereinte, fast farblose Nadeln.

Der daraus erhältliche Methylester kristallisiert aus Methylalkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 77°. Derselbe Ester kann mittels Diazomethan, nicht aber — und das war vorauszusehen — mittels Alkohols und Schwefelsäure erhalten werden.

0.2120 *g* gaben 0·2474 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

| | Berechnet | Gefunden |
|---|---|---|
| $CH_3O$ ........ | 15·4 | 15·4 |

[1] Monatshefte, *22*, 114, 116 (1901); — *25*, 1199 (1904).

[2] B., *23*, 2252 (1890).

In wenig Alkohol gelöst und mit konzentriertem Ammoniak übergossen, bildete der Ester eine trübe Lösung, welche nach fünfstündigem Stehen Kristalle abschied, die indes aus unverändertem Ester bestanden. Nach 3 Tagen waren die Kristalle noch intakt. Nunmehr wurde das Filtrat eingedampft; der Rückstand enthielt aber nur unveränderten Ester neben einer Spur Ammonsalz.

Bei mehrstündigem Erhitzen im Rohre mit wässerigem Ammoniak auf 130° wurde der Ester vollständig verseift.

Nach diesem Mißerfolge wurde versucht, das Amid direkt aus dem Chlorid darzustellen, was auch ohne Schwierigkeiten gelang. Das β-Methylcinchoninsäureamid ist in kaltem Wasser, Alkohol und Benzol unlöslich. Aus heißem Alkohol umkristallisiert, bildet es matte, farblose Kriställchen, deren Schmelzpunkt (229 bis 230°) sich auch nach nochmaligem Umkristallisieren aus Wasser nicht mehr ändert.

0·1778 *g* gaben 24 $cm^3$ Stickstoff bei $b = 748$ *mm* und $t = 20°$.

In 100 Teilen:

| | Berechnet | Gefunden |
|---|---|---|
| N . . . . . . . . . . . | 15·1 | 15·3 |

Dieses Amid ist außerordentlich beständig. Selbst von zehnprozentiger Kalilauge wird es erst beim Kochen langsam verseift. Mit wässerigem Ammoniak drei Stunden lang auf 130° erhitzt, blieb es vollkommen unverändert.

Dieser Versuch beweist, daß die Einwirkung des Ammoniaks auf den Ester nicht zur intermediären Amidbildung, sondern direkt zur Verseifung führt.

Ähnliche Beobachtungen wie die eben beschriebene sind übrigens im hiesigen Laboratorium schon vor einigen Jahren gemacht worden. So fand Jeiteles,[1] daß der β-Benzoylpikolinsäuremethylester

—CO—$C_6H_5$

—$COOC_2H_5$

N

[1] Privatmitteilung.

beim Behandeln mit wässerigem Ammoniak schon bei Zimmertemperatur sehr rasch und vollständig in eine Substanz verwandelt wird, die schwer löslich ist und der Analyse nach ein Molekül mehr Wasser enthält, als der Formel des Amids entspräche.

Wie vor kurzem Kirpal,[1] welcher auch mit dem Methylester arbeitete, konstatieren konnte, ist der Körper von Jeiteles wirklich das Ammonsalz; das leicht aus dem Chlorid erhältliche Amid — über welches Kirpal demnächst berichten wird — ist aber ein wohl charakterisierter, gegen Ammoniak sowie gegen kochendes Wasser vollkommen beständiger Körper.

Was nun den Fall des Benzoylpikolinsäureesters anbelangt, so ist er zwar durch die Struktur der Substanz als einer sterisch behinderten in gleicher Weise deutbar wie der oben beschriebene; man darf aber nicht vergessen, daß vorläufig trotz einschlägiger Bemühungen[2] der zweite mögliche Ester dieser voraussichtlich tautomeren Substanz noch unbekannt ist und daß daher der abnormale Reaktionsverlauf hier nach der Gleichung

$$C_5H_3N\left\langle\begin{matrix} C(C_6H_5)(OC_2H_5) \\ CO \end{matrix}\right\rangle O + NH_4OH = C_5H_3N\left\langle\begin{matrix} CO\cdot C_6H_5 \\ COONH_4 \end{matrix}\right. + C_2H_5OH$$

erfolgen könnte.

Eine Entscheidung hierüber wird wohl die Untersuchung des Benzylpikolinsäureesters, dessen Konstitution durch die Formel

$$C_5H_3N\left\langle\begin{matrix} CH_2-C_6H_5 \\ COOC_2H_5 \end{matrix}\right.$$

eindeutig bestimmt ist, zu erbringen im stande sein.

---

[1] Privatmitteilung.

[2] Hans Meyer, Monatshefte für Chemie, *22*, 116 (1901).

Hervorgehoben zu werden verdient jedenfalls, daß nach Engler[1] das Chinolinsäureamid

$—CONH_2$
$—CONH_2$
N

vollkommen glatt aus dem zugehörigen Ester entsteht.

**Einwirkung von Ammoniak auf β-Oxy-α-naphtoesäureester.**

Auf den Ester

$COOCH_3$
—OH

ist wässeriges Ammoniak auch bei wochenlangem Stehenlassen bei Zimmertemperatur ohne Einwirkung. Bei mehrstündigem Erhitzen auf 100° dagegen findet Zerfall der Substanz statt und man erhält im wesentlichen karbaminsaures Ammon und β-Naphtol.

Das mittels Thionylchlorid erhältliche Amid[2] ist aber auch hier gegen wässeriges Ammoniak bei 100° beständig.

Es gibt somit Fälle — und zweifellos ließe sich deren Zahl durch passende Auswahl des Versuchsmaterials noch stark vermehren[3] — wo die besondere Konstitution des Esters die Amidbildung verhindert (sterische Beeinflussung).

Ein weiterer Umstand, welcher auf die Schnelligkeit der Umsetzung von Einfluß ist, wird durch die Molekulargröße des Esters gegeben. Wie überhaupt in homologen Reihen mit steigendem Molekulargewichte die Reaktionsfähigkeit abnimmt, so zeigen sich auch hier entsprechende Einflüsse bei der Untersuchung der Ester homologer Fettsäuren (A. W. Hofmann)

[1] Berl. Ber., *27*, 1788 (1894).

[2] Hans Meyer, Monatshefte für Chemie, *22*, 791 (1901). — Die Worte: »Gattermann 186°« und Anm. 1 daselbst sind zu streichen.

[3] Vielleicht gehören hierher — was ich noch untersuchen will — auch die schon zitierten Versuche von Salkowski und Thieme.

oder homologer Malonsäureester (E. Fischer und Dilthey,[1] Ratz[2]) und Acetessigester (Peters[3]).

Im allgemeinen ist aber die Beeinträchtigung der Amidbildung nicht so groß, daß nicht durch passende Wahl der Versuchsbedingungen der Widerstand gegen die Umwandlung des Esters gebrochen werden könnte. Auch nimmt die Ausbeute an Amid unter gleichen Umständen nicht etwa für jedes weitere in die Kette des Fettsäuremoleküls eintretende $CH_2$ um ein gleiches ab.

Hofmann fand vielmehr, daß von den Äthylestern der Fettsäuren nur die beiden ersten Glieder der Reihe leicht in Amid übergehen. »Viel ungünstiger gestalten sich die Verhältnisse bei den in Wasser schwer oder unlöslichen Äthern. Diese werden bei gewöhnlicher Temperatur selbst von starkem Ammoniak nur äußerst langsam angegriffen. Ich habe Buttersäure- und Valeriansäureäthyläther monatelang mit starker Ammoniakflüssigkeit zusammen stehen lassen, ohne daß sich mehr als ein geringfügiger Bruchteil des Äthers gelöst hätte. Selbst als mein Freund Dr. W. Siemens die Güte hatte, die Gefäße, welche die Mischungen enthielten, an den Balancier einer seiner Dampfmaschinen befestigen zu lassen, so daß sie wochenlang durchgeschüttelt wurden, ließen sich keine befriedigenderen Resultate erzielen. Ebenso wenig gelang es, die Amidbildung durch Auflösung der Äther in alkoholischem Ammoniak zu beschleunigen.« Digeriert man die Äther mit wässerigem Ammoniak im geschlossenen Rohre bei 100° oder besser bei 150°, so erfolgt die Bildung der Amide in kürzerer Zeit, aber nicht, ohne daß ganz unverhältnismäßige Quantitäten von Ammoniaksalzen als Nebenprodukt entständen. Durch Zusatz von Alkohol bei der Digestion erleidet die Ausbeute noch eine weitere Verringerung.

Aus Hofmann's Versuchen geht also hervor, daß es nicht, wie man wohl leicht glauben könnte, die Schwerlöslichkeit der Ester ist, welche die Reaktionsgeschwindigkeit vermindert, da ja intensives Schütteln oder Auflösen in Alkohol keine Ver-

---

[1] Berl. Ber., *35*, 844 (1902).

[2] Monatsh., *25*, 703 (1904).

[3] Ann., 257, 339 (1890).

änderung des Verlaufes herbeiführte, sondern die durch die Vergrößerung des Moleküls bedingte Herabsetzung der Reaktionsfähigkeit, oder was dasselbe bedeuten muß, die größere Stabilität der Ester. Hofmann hat, ebenso wie alle anderen Forscher, die z. B. in der Malonsäurereihe systematische Versuche über Amidbildung angestellt haben, zu seinen Experimenten ausschließlich Äthylester verwendet.

Ich habe nun die bemerkenswerte und ganz überraschende Beobachtung gemacht, daß die Methylester ganz außerordentlich viel rascher und vollständiger in Amide übergehen als ihre Homologen.

Ob diese Besonderkeit damit zusammenhängt, daß die Methylester überhaupt die wenigst stabilen sind, mindestens in Bezug auf Verseifbarkeit durch Alkalien,[1] läßt sich vorläufig nicht behaupten, zumal ja nach Hemptinne[2] die Natur des Alkohols bei der sauren Verseifung einen geringen Einfluß auf die Verseifungsgeschwindigkeit ausübt und sogar die Methylester weniger rasch verseift werden als die Äthylderivate.

Auch ist daran zu erinnern, daß von den Acetalen, welche ja eine gewisse Ähnlichkeit der Konstitution mit den Estern, beziehungsweise den supponierten Ammoniakadditionsprodukten derselben besitzen, gerade die Methylacetale

$$R{-}C(OCH_3)_2{-}OCH_3 \qquad R{-}C(OCH_3)(OH){-}NH_2$$

Acetal — Ester+$NH_3$

die stabilsten sind, und sogar durch Alkylverdrängung aus ihren Homologen entstehen, wie ja auch sonst Verdrängung höherer Alkylgruppen durch Methyl wiederholt konstatiert wurde. Auch die größere Löslichkeit der Methylester kann nicht zur Erklärung dieses verschiedenen Verhaltens herangezogen werden, denn die Löslichkeiten beider Reihen von Estern sind von

---

[1] Reicher, Annalen, *228*, 281 (1885); vergl. auch Brühl, Berl. Ber., *31*, 1353 (1898).

[2] Zeitschrift für physik. Chemie, *13*, 561 (1894); Loewenherz, Zeitschrift für physik. Chemie, *15*, 389 (1894).

gleicher Größenordnung. So lösen sich in 1 *l* Wasser bei 25° vom Buttersäuremethylester 10·73, vom Äthylester 6·869 *g*.[1]

In der Literatur konnte ich übrigens keinerlei Beobachtungen finden, welche die Verschiedenheit im Verhalten zwischen Methyl- und Äthylestern betreffen würde, wie ich sie ganz allgemein bei der Amidbildung auffand; nur in einer Arbeit von van Linge ist angegeben,[2] daß sich das Piperonylsäureamid wesentlich leichter aus dem Methyl- als aus dem Äthylester bilde.

## Einwirkung von Ammoniak auf die Methylester der Fettsäuren.

1. Normaler Buttersäuremethylester. Nach zwölfstündigem Schütteln des Esters mit überschüssigem wässerigen, konzentrierten Ammoniak war die Flüssigkeit vollständig homogen und klar geworden. Das entstandene Amid kann entweder durch wiederholtes Ausschütteln mit Chloroform oder durch vorsichtiges Eindampfen gewonnen werden. Schmelzpunkt des einmal aus Benzol umkristallisierten, alsdann vollkommen geruchlosen Produktes 115 bis 116°. Ausbeute 84 %.

2. Isobuttersäuremethylester verhielt sich vollkommen analog. Nach zwölfstündigem Stehenlassen wurde die klare Lösung zur Trockne gedampft und der Rückstand aus Benzol, worin er vollkommen löslich war, umkristallisiert. Schmelzpunkt 129 bis 130°. Ausbeute 91%.

3. Valeriansäuremethylester gab analoge Resultate. Ausbeute an Amid 78 %.

4. Capronsäuremethylester reagiert etwas langsamer.[3] Nach 48 Stunden war noch etwas ungelöster Ester vorhanden, aber doch bereits 45 % Amid gebildet. Ein Parallelversuch mit dem Äthylester ergab unter den gleichen Bedingungen nur 3 % Amid.

5. Arachinsäuremethylester. Es war vorauszusehen, daß dieser hochmolekulare Körper nur langsam reagieren werde. Tatsächlich konnten nach fünftägiger Einwirkungsdauer nur

[1] Hemptinne, Zeitschrift für physik. Chemie, *13*, 561 (1894).

[2] Rec., *16*, 48 (1897).

[3] Siehe auch Hans Meyer, Monatshefte für Chemie, *22*, 418 (1901).

gegen 15 % Amid isoliert werden. Allerdings ist hier keine genaue Bestimmung möglich, da Ester und Amid durch fraktioniertes Kristallisieren aus Alkohol + Essigäther nicht sehr vollständig getrennt werden können. Bei einem Parallelversuch mit dem Äthylester konnten aber hier überhaupt keine faßbaren Mengen erhalten werden.

## Einwirkung von Ammoniak auf die Alkylmalonester.

Bekanntlich haben E. Fischer und J. Dilthey in einer unter obigem Titel erschienenen Arbeit gezeigt,[1] daß die alkylierten Malonsäureester, im Gegensatze zur Muttersubstanz, der Amidbildung Widerstand entgegensetzen, so zwar, daß die Monoalkylmalonsäuren relativ schwer, die Dialkylmalonsäureester aber entweder gar nicht oder nur spurenweise reagieren.

Diese sehr merkwürdigen Beobachtungen glauben Fischer und Dilthey durch eine Annahme erklären zu können, die allerdings sehr viel Bestechendes für sich hat. Sie schreiben: »Bei Annahme der Strukturformeln, welche Michael und andere für die Alkalisalze des Malonesters vorgeschlagen haben, könnte man ein derartiges Ammoniakadditionsprodukt für den Monomethylmalonsäureäthylester folgendermaßen formulieren:

$$CH_3.\overset{\displaystyle COOC_2H_5}{\overset{/}{C}}=C\left\langle\begin{matrix}OC_2H_5\\ONH_4\end{matrix}\right.$$

Durch Abspaltung von Alkohol und Wanderung eines Wasserstoffatoms könnte daraus der Malonaminester

$$\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\Big\rangle C\Big\langle\begin{matrix}COOC_2H_5\\CONH_2\end{matrix}$$

entstehen, und die Wiederholung des gleichen Vorganges an der anderen Estergruppe würde dann endlich zum neutralen Diamid führen. Bei den Dialkylestern würden solche salzartige Ammoniakderivate nicht entstehen können und deshalb die Amidbildung erschwert sein.«

---

[1] Berl. Ber., *35*, 844 (1902); siehe auch Ratz, Monatshefte für Chemie, *25*, 703 (1904).

Die daran schließende Vermutung von Fischer und Dilthey, daß auch andere Ester, deren Karboxalkylgruppen mit einem tertiären Kohlenstoffe verbunden sind, schwer Amide geben werden, hat ihre sofortige Bestätigung durch Bannow gefunden, der in derselben Sitzung mitteilte, daß Trimethylacetamid nicht aus dem Ester zu erhalten sei.

Trotz dieser bemerkenswerten Beobachtung kann man der Fischer-Dilthey'schen Theorie nicht zustimmen, wenn man erwägt, daß nicht nur Trichloressigsäureester,[1] Dichlorbromessigester,[2] Tribromessigester[3] und Fluordibromessigester,[4] sondern auch Dimethylglutarsäureester[5]

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>C-COOAlk \\ \quad\quad | \\ \quad\quad CH_2 \\ \quad\quad | \\ \quad\quad CH_2-COOAlk$$

anstandslos die Säureamide geben, vor allem aber wird der zitierten Hypothese durch die im nachfolgenden beschriebenen Versuche über die

**Einwirkung von Ammoniak auf die Methylester der Alkylmalonsäuren**

aller Boden entzogen.

Monomethylmalonester mit Ammoniak.

Fischer und Dilthey erhielten beim vierwöchentlichen Stehenlassen des Äthylesters mit flüssigem Ammoniak 50%, bei 26stündigem Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 130° 40% des neutralen Amids.

Versetzt man den Methylester mit überschüssigem wässerigen Ammoniak, so tritt schon nach wenigen Minuten

1 Malaguti, Ann., *56*, 288 (1845).
2 Neumeister, Berl. Ber., *15*, 603 (1882).
3 Broche, Journal für prakt. Chemie, *50*, 49 (1894).
4 Swarts, C., 1898, II, 703.
5 Blaise, Bull., *21*, 628 (1899).

klare Lösung ein und bei mehrstündigem Stehen füllt sich das Gefäß wieder mit einer reichlichen Kristallausscheidung Nach zwölf Stunden wurde filtriert und die farblose Lösung zur Trockne gedampft. Dabei konnte keine Sublimation, wie sie von Malonaminsäureester hervorgerufen werden müßte, beobachtet werden. Das Rohprodukt schmolz bei 205 bis 208°, nach einmaligem Umkristallisieren stieg der Schmelzpunkt auf 216 bis 217° (korr.), Ausbeute 93%.

### Dimethylmalonsäuremethylester mit Ammoniak.

Der Ester wurde aus reiner Dimethylmalonsäure sowohl mittels Thionylchlorid, als auch durch mehrstündiges Erhitzen mit Methylalkohol und Schwefelsäure in vorzüglicher Ausbeute erhalten.

Läßt man denselben unter zeitweisem Umschütteln 24 Stunden lang mit überschüssigem konzentrierten Ammoniak bei Zimmertemperatur in verschlossener Flasche stehen und dampft ein, so erhält man eine farblose Kristallmasse, die nach einmaligem Umkristallisieren konstant bei 263° (korr.) schmolz und sich nach Aussehen, Löslichkeitsverhältnissen und Analyse als reines Dimethylmalonamid erwies.

0·2085 *g* gaben 39 $cm^3$ Stickstoff bei 14°C. und $b = 740$ *mm*.

In 100 Teilen:

| | Berechnet | Gefunden |
|---|---|---|
| N........... | 21·5 | 21·4 |

In vier Versuchen, welche mit je 5 *g* Ester angestellt wurden, wurden in Summa 13·2 *g* reines Amid erhalten, also 81%.

### Diäthylmalonsäuremethylester mit Ammoniak.

Der noch nicht beschriebene, aus reiner Diäthylmalonsäure sowohl mittels Thionylchlorids als auch mittels Methylalkohols und Schwefelsäure erhaltene Ester wurde in Chloroformlösung mit verdünnter Lauge gewaschen, getrocknet und fraktioniert. Er siedet bei 204 bis 205° und bildet ein farbloses, ganz schwach riechendes Liquidum.

0·2420 *g* gaben 0·594 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

| | Berechnet | Gefunden |
|---|---|---|
| $CH_3O$ ....... | 33·0 | 32·4 |

In gleicher Weise, wie der Dimethylmalonsäureester mit Ammoniak behandelt, blieb er noch nach 8 Tagen anscheinend vollständig ungelöst, und als nunmehr Methylalkohol zugesetzt und die nunmehr klare Lösung nach weiteren vier Tagen eingedampft wurde, blieb, außer Spuren von Harz und von unorganischen Salzen, kein Rückstand.

Es zeigt sich also die sehr merkwürdige Erscheinung, daß die beiden isomeren Substanzen:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}COOCH_3\\COOCH_3\end{matrix}$$

sich gleichermaßen resistent gegen die Einwirkung des Ammoniaks verhalten!

Von besonderem Interesse mußte nun noch das Studium der

## Einwirkung von Ammoniak auf Methyläthylmalonmethylester

sein.

Der Methyläthylmalonsäuremethylester, aus reiner Säure in gleicher Weise wie die anderen Ester dargestellt und gereinigt, bildet ein farbloses, schwach riechendes Öl, das bei 189 bis 191° konstant siedet. Mit überschüssigem Ammoniak geschüttelt, gab es nach 9 Stunden eine klare Lösung. Nach weiteren 9 Stunden wurde bis auf ein kleines Volumen eingedampft und die reichlich ausfallende Kristallmasse aus Wasser umkristallisiert. Dabei blieb der Schmelzpunkt bei 182 bis 183° konstant.

Die Substanz, welche den anderen Körpern dieser Klasse in Bezug auf Löslichkeit und Kristallhabitus ähnelt, erwies sich, wie zu erwarten, als das noch nicht beschriebene Methyläthylmalonamid.

0·2083 *g* gaben 35·7 *cm*³ N bei 19° und *b* = 748 *mm*.

In 100 Teilen:

| | Berechnet | Gefunden |
|---|---|---|
| N ........... | 19·4 | 19·4 |

Das Filtrat vom neutralen Amid hinterließ beim Eindunsten einen Sirup, der beim längeren Stehen im Exsikkator fast vollständig erstarrte. Der Kristallkuchen wurde abgepreßt und bei Wasserbadtemperatur sublimiert. Dabei wurden glänzende, verästelte Nadeln vom Schmelzpunkt 106—108° gewonnen, die Methoxyl und Stickstoff enthalten und den Methyläthylmalonaminsäureester darstellen. Der Körper ist sehr leicht löslich in Wasser und gibt bei weiterer Behandlung mit Ammoniak noch reichliche Mengen neutrales Amid.

Die erste Kristallisation lieferte übrigens auch schon 53 % davon.

Wie diese verschiedenen Beobachtungen zu erklären sind, läßt sich wohl vorläufig nicht erkennen. Es sind verschiedene Versuche im Gange, um weiteres einschlägiges Material zu sammeln: so soll auch versucht werden, gemischte Ester der Alkylmalonsäuren zu erhalten.

Auch haben sich beim Studium der Amidbildung aus den, durch Thionylchlorid jetzt leicht rein zu erhaltenden Säurechloriden dieser Reihe Besonderheiten gezeigt, auf die hoffentlich bald zurückgekommen werden kann.

---

# Das System Schwefel, schwefelsaure Salze

von

**Kamillo Brückner.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Richard Přibram an der k. k. Universität in Czernowitz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Dezember 1905.)

Wiewohl sich in der Literatur mehrfache Angaben über Einzelversuche vorfinden, welche die Einwirkung des Schwefels auf Sulfate zum Gegenstande haben, fehlt es doch an einer systematischen umfassenderen Arbeit und es schien deshalb nicht überflüssig, unter Zugrundelegung einer größeren Anzahl von Versuchen, die sich auf verschiedene Sulfate erstrecken, der Klarlegung des Reaktionsverlaufes näherzutreten.

Von älteren Angaben liegen, so viel mir bekannt ist, folgende vor: Gay-Lussac[1] beschreibt die Überführung von Zinksulfat in Zinksulfid mittels Schwefel. Stolba[2] hat vor allem die Beziehung des Schwefels zu Eisensulfat bei höheren Temperaturen untersucht und war bestrebt, die hier stattfindende Wechselwirkung zur Schwefeldioxydentwicklung zu verwenden. Sestini[3] macht Angaben über das Verhalten des Schwefels zu Kalziumsulfat, während Violi[4] die Ansicht ausspricht, die Überführbarkeit der Sulfate mit Hilfe des Schwefels in Sulfide wäre eine allgemeine Reaktion.

Wiewohl diese Auffassung auf den ersten Blick annehmbar erscheint, haben meine Versuche doch ergeben, daß nicht alle

---

[1] Gay-Lussac, Ann. chem., *63*, 432.

[2] Stolba, Journal für prakt. Chemie, 1866, Journal für prakt. Chemie, 1867.

[3] Sestini, Berl. Ber., *7*, 1295.

[4] Violi, Berl. Ber., *10*, 293, 1877.

Sulfate sich in gleicher Weise verhalten und sich auch bei ein und demselben Sulfate, je nach den gewählten Versuchsbedingungen, ein verschiedener Reaktionsverlauf zeigen kann. Es scheint daher nicht überflüssig, im folgenden die befolgte Arbeitsweise kurz anzudeuten.

Das Verfahren mußte je nach der Natur des betreffenden Sulfates variiert werden. Von Bedeutung war es, wasserfreie Sulfate zu benutzen und den Schwefel durch Umschmelzen bei Luftabschluß von anhaftendem Schwefeldioxyd und Feuchtigkeit zu befreien, im Exsikkator aufzubewahren und erst knapp vor dem Versuch mit dem entwässerten Sulfat zu verreiben. Der Schwefel wurde in mehr als zureichender Menge verwendet, weil sich ein Teil verflüchtigt, bevor er zur Reaktion kommt. Die Untersuchungen wurden teils im Porzellantiegel, und zwar mit und ohne Luftabschluß, teils in einem schwer schmelzbaren Glasrohr durchgeführt.

Im Tiegel sind nur jene Wechselwirkungen von Schwefel und Sulfaten zu erzielen, welche glatt und höchstens bei jener Temperatur verlaufen, bei welcher der Schwefel zu verdampfen beginnt. Hiebei ist es ratsam, den Tiegel mit einem Deckel zu versehen. Entzündet sich etwas entweichender Schwefeldampf, so schadet dies nicht, ja man kann diesen Umstand sogar dazu benutzen, um das Ende der Reaktion daran zu erkennen, daß die Schwefelflamme erlischt. Man läßt erkalten und hebt dann erst den Deckel ab, um ein sekundäres Verrösten des entstandenen Sulfides zu verhüten. Unterläßt man es, einen Deckel zu benützen, so entzündet sich der Schwefeldampf oberhalb des Gemisches und die entstehende Flammenschichte bewirkt unter allen Umständen eine Rückoxydation der während der Reaktion gebildeten Produkte. In jenen Fällen, wo die Reaktion bei der Siedetemperatur des Schwefels noch nicht vor sich geht, benutzt man ein einseitig geschlossenes Glasrohr von etwa 2 *dm* Länge, welches gegen das geschlossene Ende zu, stumpfwinkelig gebogen und an dem offenen horizontal eingeklemmt wird. In den geschlossenen Schenkel bringt man eine ausreichende Schwefelmenge und in den horizontalen Teil des Rohres das Gemisch des gepulverten Sulfates mit Schwefel. Der Schwefel wird durch eine kleine Flamme im Sieden erhalten,

während das Gemisch zur Rotglut erhitzt, mit den Dämpfen des Schwefels in Wechselwirkung tritt. Immer wurden die Versuche im Stickstoffstrom zur Kontrolle wiederholt, um den Einfluß der Atmosphäre vollkommen auszuschalten. Hiebei ist es speziell bei den Alkali- und Erdalkalisulfaten geraten, die Reaktion in einem Porzellanrohr vorzunehmen, um durch stärkere Erhitzung größere Mengen der Umsetzungsprodukte für die Beurteilung zu erhalten. Um den Stickstoff möglichst sauerstoffrei zu machen, wurde er durch Ferrohydroxyd, glühendes Kupfer und hernach durch Trockenmittel geleitet. Das austretende Schwefeldioxyd wurde in Wasser aufgefangen und in diesem nach der Oxydation mit Jodlösung als Schwefelsäure nachgewiesen.

## Spezielle Untersuchungen.

**$Li_2SO_4$; $Na_2SO_4$; $K_2SO_4$.**

Die Resultate sind bei diesen drei Sulfaten übereinstimmend. Eine Wechselwirkung tritt erst bei Rotglut ein. Nur an jenen Stellen des Rohres, die der höchsten Temperatur ausgesetzt sind, kommt es zur Umbildung. Man erkennt diese an der rotgelben Färbung der betreffenden Stellen. Das Reaktionsprodukt, isoliert und in Wasser gelöst, verleiht diesem alkalischen Charakter. Die Lösung scheidet mit Salzsäure unter gleichzeitiger Entwicklung von Schwefelwasserstoff Schwefel ab. Zinksulfat nimmt aus dem ursprünglichen Reaktionsprodukt Thiosulfat auf, welches mit Silbernitrat nachgewiesen werden kann. Diesem Thiosulfat verdankt das Polysulfid seine Entstehung. Während der Reaktion selbst wurde die Entwicklung von Schwefeldioxyd beobachtet.

*b)* $CaSO_4$
$SrSO_4$
$BaSO_4$

Bei den Erdalkalisulfaten geht die Reaktion schwieriger als bei den Alkalisulfaten vor sich. Der Schwefeldampf muß ungefähr eine halbe Stunde über das starkglühende Sulfat streichen, um faßbare Quantitäten des Umsetzungsproduktes zu

erhalten. Die Versuchsanordnung war dieselbe wie bei den Alkalimetallsulfaten. Es erwies sich das jeweilige isolierte Reaktionsprodukt aus Sulfid, Polysulfid und geringen Mengen von Thiosulfat bestehend. Von diesen war in manchen Partien nur Sulfid auffindbar. Das Innere des Rohres war mit Schwefeldioxyd erfüllt.

*c)* $MgSO_4$
$BeSO_4$
$Al_2(SO_4)_3$

Im Gegensatze zu Violi[1] konnte ich selbst bei Rotglut nur eine spurenweise Einwirkung des Schwefels auf diese Sulfate bemerken. Doch ist es immerhin möglich, daß bei noch höheren Temperaturen eine Wechselwirkung stattfindet.

*d)* $Fe_2(SO_4)_3$
$Cr_2(SO_4)_3$
$Ce_2(SO_4)_3$
$UO_2(SO_4)$

Ferrisulfat liefert dieselben zwei Sulfide wie Ferrosulfat (siehe unten).

Chromsulfat geht in ein schwarzes Pulver über, das selbst in konzentrierter heißer Salzsäure unlöslich ist, während es sich in Salpetersäure unter Reduktion derselben vollständig auflöst. Die Salpetersäurelösung enthält Schwefelsäure und Chromoxyd. Das Reaktionsprodukt ist ein Chromsulfid. Seine Isolierung von den vorhandenen Stoffen erfolgt durch Auskochen mit konzentrierter Salzsäure, Nachwaschen mit Wasser und darauffolgendes mehrmaliges Dekantieren. Uranylsulfat liefert ein schwarzbraunes Pulver. Dasselbe ist nicht einheitlich und besteht aus einem zimtbraunen und einem schwarzen Körper. Dieses Gemisch entwickelt mit kochender konzentrierter Salzsäure nur Spuren von Schwefelwasserstoff. Der Salzsäureauszug enthält etwas Uranosalz. (Mit Ammoniak, schwarzbrauner Niederschlag.) Das mit Salzsäure ausgekochte schwarzbraune Pulver reduzierte Silbernitratlösung unter Aus-

---

[1] L. c.

scheidung von metallischem Silber und löste sich glatt in Salpetersäure unter Reduktion derselben. In der Lösung ist nachher keine Spur von Schwefelsäure nachzuweisen; man hat es somit hier mit keinem Sulfid zu tun, sondern der zimtbraune Körper ist Uranoxydul, während das schwarze Pulver ein kombiniertes Uranoxyd darstellt (Uranoxyduloxyd).

Cerosulfat gibt zwar im Tiegel kein Sulfid, aber im Schwefeldampf längere Zeit geglüht, geht es in rotbraunes Cerosulfid über. Dieses wird in Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwicklung gelöst.

*e)* $MnSO_4$
$ZnSO_4$
$CdSO_4$
$FeSO_4$
$NiSO_4$
$CuSO_4$
$PbSO_4$
$Hg_2SO_4$
$Tl_2SO_4$
$Ag_2SO_4$
$CoSO_4$

Diese Sulfate werden sämtlich unter Schwefeldioxydentwicklung in die entsprechenden Sulfide überführt. Die Umsetzung ist im allgemeinen glatt, doch zeigen sich im Verlaufe der Reaktion insofern Unterschiede, als das Endprodukt nicht bei allen Sulfaten einheitlich ist. So z. B. gibt Ferrosulfat ein Gemisch von zwei Sulfiden, von denen das eine in konzentrierter Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwicklung löslich ist, während das andere selbst von kochender Salzsäure nicht angegriffen wird. Wird nun durch längeres Auskochen mit Salzsäure das eine Sulfid vollkommen zerstört und der Rückstand gewaschen, so daß keine Spur des löslichen Sulfides zurückbleibt, so kann man nachweisen, daß dann das zurückbleibende Sulfid bei der Oxydation mit Salpetersäure Schwefelsäure liefert. Daß es ein höheres Eisensulfid ist, weist man in der Form nach, daß man es mit Eisenpulver zusammenschmilzt. Es entsteht hiebei das niedere Sulfid, welches mit

Salzsäure sofort Schwefelwasserstoff entwickelt. Das System Eisenoxyd ($Fe_2O_3$) und Schwefel führt zu denselben zwei Sulfiden. Das Nickelsulfat liefert direkt ein einheitliches Sulfid; für Kobaltsulfat gilt dasselbe. Kupfersulfat gibt schwarzes Kupfersulfür, das rot und weiß angelaufen ist, wenn bei offenem Tiegel gearbeitet wurde. Die übrigen Sulfate gehen in die normalen Sulfide über, welche leicht durch konzentrierte Salpetersäure oder durch Königswasser aufgeschlossen werden. Silbersulfid löst sich schon in heißer konzentrierter Salzsäure.

*f)* $Bi_2(SO_4)_3$
$Sb_2(SO_4)_3$

Diese beiden Sulfate bilden die betreffenden Sulfide, wenn sie mit einem Überschuß von Schwefel im geschlossenen Tiegel behandelt werden. Ist die Schwefelmenge nicht hinreichend, dann entsteht besonders leicht bei Wismutsulfat auch freies Metall. Dasselbe kann auch erhalten werden, wenn Wismutsulfid mit Wismutoxyd zusammengeschmolzen wird. Das endlich hervorgehende Produkt enthält aber noch Wismutsulfid und Oxyd. Beide Sulfide sind bleigrau und metallisch glänzend. Arsensulfat wurde in seiner Beziehung zu Schwefel nicht untersucht.

## Rückblick.

Aus den angeführten Versuchen geht hervor, daß der Schwefel die Sulfate bei entsprechenden Temperaturen in größerem oder geringerem Maße umbildet. Es kommt zwar immer zur Sulfidbildung, aber man kann für die Entstehung des Sulfides mehr als eine Quelle angeben. Auf Grund des Umstandes, daß bei den Alkalisulfaten Sulfid, Polysulfid und Thiosulfat auftreten, könnte man sich den Reaktionsverlauf in folgender Weise vorstellen:

$$2A_2SO_4 + S = 2A_2SO_3 + SO_2 \quad \text{I}$$
$$4A_2SO_3 = A_2S + 3A_2SO_4 \quad \text{II}$$
$$A_2SO_3 + S = A_2S_2O_3 \quad \text{III}$$
$$4A_2S_2O_3 = A_2S_5 + 3A_2SO_4 \quad \text{IV}$$

Der Vorgang dürfte in mehreren Phasen verlaufen. Primär könnte sich das Sulfat neben Schwefeldioxyd bilden (I); das erstere zerfällt aber sofort in Sulfid und Sulfat (II), weil es sich bei der hohen Temperatur nicht erhalten kann. Das intermediär auftretende Sulfit gibt aber auch Veranlassung zur Thiosulfatbildung, da Schwefel gleichzeitig anwesend ist (III); da das Thiosulfat nur bis zu einer Temperatur von 200° bis 225° beständig ist und die Einwirkungstemperatur des Schwefels auf Alkalimetallsulfate viel höher liegt, wird man an dessen Stelle seine Zersetzungsprodukte, Polysulfid und Sulfat, zu erwarten haben (IV). Aber schon die bloße Wechselwirkung von Alkalimetalloxyd und Schwefel führt (von Schwefeldioxyd abgesehen) zu gleichen Reaktionsprodukten.

$$2\,A_2O + 3S = 2\,A_2S + SO_2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad I$$
$$A_2O + SO_2 = A_2SO_3 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad II$$
$$4\,A_2SO_3 = A_2S + 3A_2SO_4 \quad \ldots\ldots\ldots \quad III$$
$$A_2SO_3 + S = A_2S_2O_3 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad IV$$
$$4\,A_2S_2O_3 = A_2S_5 + 3A_2SO_4 \quad \ldots\ldots\ldots \quad V$$

A steht immer für irgend ein Alkalimetall. Nach diesen Gleichungen entweicht das gebildete Schwefeldioxyd aus dem Reaktionsbereich nicht, sondern kombiniert sich zufolge der hohen Alkalität des noch vorhandenen Basenoxydes mit demselben zu einem Sulfit (II) und dieses zerfällt nach (III) in Sulfid und Sulfat. Wegen der höheren Temperatur kann es aber zur Bildung größerer Mengen von Thiosulfat nicht kommen, vielmehr werden die Zersetzungsprodukte desselben, Polysulfid und Sulfat, auftreten.

Man ersieht hieraus, daß die Wechselwirkung von einem Alkalimetalloxyd und Schwefel zu ähnlichen Produkten führt, wie jene von Alkalimetallsulfat und Schwefel, nur mit dem Unterschiede, daß im letzteren Falle noch Schwefeldioxyd entsteht. Von diesem Gesichtspunkte aus könnte es vielleicht zulässig erscheinen, der Wechselwirkung von Sulfat und Schwefel die Annahme zu Grunde zu legen, es seien im Sulfate zwei Komponenten präexistent: das Basenoxyd einerseits und das Schwefeltrioxyd andrerseits.

Die Erdalkalisulfate reagieren ähnlich wie die Alkalimetallsulfate. Um zu erkennen, in welchem Zusammenhang die Produkte, welche aus der Reaktion von Erdalkalisulfat und Schwefel hervorgehen, mit jenen stehen, die sich aus Erdalkalioxyd und Schwefel bilden, wurde speziell Kalziumoxyd der Reduktion durch den letzteren unterworfen. Bei Ausschluß jeder Spur von Feuchtigkeit und unter Anwendung eines Stickstoffstromes, der Ferrohydroxyd, glühendes Kupfer, konzentrierte Schwefelsäure und ausgeglühte Glaswolle passiert hatte, gelang es mit Hilfe eines im trockenen Kohlensäurestrom umgeschmolzenen Schwefels zu konstatieren, daß Kalziumoxyd von Schwefel bei heller Rotglut zu Sulfid, Polysulfid und Sulfat umgebildet wird. Also wieder ähnliche Produkte, wie sie bei der Wechselwirkung von Kalziumsulfat und Schwefel vorzufinden sind.

Für die Reduktion der Erdalkalisulfate hätten demnach analoge Formeln zu gelten, wie für die Alkalisulfate.

$$2\,ESO_4 + S = 2\,ESO_3 + SO_2 \ldots\ldots \quad I$$
$$4\,ESO_3 = ES + 3ESO_4 \ldots \quad II$$
$$ESO_3 + S = ES_2O_3 \ldots\ldots\ldots \quad III$$
$$4\,ES_2O_3 = ES_5 + 3ESO_4 \ldots \quad IV$$

E steht für irgend ein Erdalkalimetall.

Die Reaktion könnte aber auch so gedacht werden, wie wenn der Schwefel beide möglichen Komponenten des Sulfates gleichzeitig angreifen würde, das Basenoxyd einerseits, das Schwefeltrioxyd andrerseits oder zuerst die Reduktion sich auf das Schwefeltrioxyd erstreckte, während erst nachher das freigewordene Oxyd mit dem Schwefel in der oben geschilderten Weise reagierte.

Auf welchem Wege sich aber die Reaktion im Anfange befinden mag, immer wird es doch primär zur Sulfitbildung kommen und die Gleichung (I) behält für jeden Fall ihre Gültigkeit. Die anderen Gleichungen beschreiben Phasen des Vorganges, welche sich einstellen müssen, sobald das Sulfit anwesend ist.

Diese Betrachtungsweise beschränkt sich aber nur auf die Alkali- und Erdalkalimetallsulfate, da sie sich vor allen andern

Sulfaten durch den Gehalt an Basenoxyden auszeichnen, die einen hohen alkalischen Wert haben. Für die Schwermetallsulfate verändert sich bereits der Charakter des Reaktionsverlaufes, weil den entsprechenden Basenoxyden die eben erwähnte Alkalität mangelt und sie das aus ihnen mit Hilfe des Schwefels entbundene Schwefeldioxyd nicht zurückhalten können, weshalb letzteres entweicht und das Metall nur in Form des Sulfides hinterbleibt.

Man hätte dann in eine Gleichung zusammengefaßt:

$$2MeSO_4+4S = 2MeS+4SO_2$$

$$Me = \text{Schwermetall.}$$

Die entsprechenden Schwermetalloxyde gehen jedoch nur dann mit Schwefel direkt in Sulfid und Schwefeltrioxyd über, wenn nicht das Oxyd und gebildete Sulfid unter Ausschmelzen des Metalls aufeinander einwirken.

Der Überführung in Sulfide bieten die Sulfate im allgemeinen um so mehr Widerstand, je unbeständiger ihre Sulfide dem Wasser gegenüber sich verhalten. Hingegen bilden sich die wasserbeständigen Sulfide aus folgenden Sulfaten sehr leicht: Zinksulfat, Mangansulfat, Cadmiumsulfat, Quecksilbersulfat, Silbersulfat, Bleisulfat, Thalliumsulfat, Nickelsulfat, Kobaltsulfat, Ferro- und Ferrisulfat, Kupfersulfat, Antimonsulfat, Wismutsulfat. Wie schon von Stolba[1] für Eisensulfat versucht wurde, kann man die Wechselwirkung jener Sulfate mit Schwefel, die ohne Schwierigkeit in Sulfide übergehen, einerseits zur Schwefeldioxydentwicklung, andrerseits zur Sulfiddarstellung ausnutzen.

Hiebei erspart man sich für den letzteren Fall die Fällung, die Waschungen und andere Operationen, da man, um ein Sulfid zu erhalten, das entsprechende Sulfat nur mit Schwefel zu verreiben und im geschlossenen Tiegel bis zur vollständigen Verflüchtigung des überschüssigen Schwefels zu erhitzen hat. Bei Wismut, Blei und Antimon, wo das Oxyd auf das gleiche Sulfid unter Metallausschmelzung einwirkt, kann man auch diesen Weg zur Metalldarstellung benutzen. Man hätte für diesen Fall einen Teil des natürlichen Sulfides zu rösten und hernach mit dem unoxydierten zusammenzuschmelzen.

[1] L. c.

Unter Umständen wird das aus dem Sulfat durch Reduktion mit Schwefel erhaltene Oxyd nicht in Sulfid überführt, sondern nur zum Teil desoxydiert. Indem sich dann dieses niedere Oxyd mit dem unberührten kombiniert, entsteht ein Oxyduloxyd (Uran).

Auf die Tatsache, daß Ferrosulfat unter pyrogenen Verhältnissen in Eisenoxyd, Schwefeldioxyd und Schwefeltrioxyd zerfällt, wird man die identischen Reaktionsprodukte bei Ferro- und Ferrisulfat zurückzuführen haben.

---

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Klasse erscheinen vom Jahre 1888 (Band XCVII) an in folgenden vier gesonderten **Abteilungen**, welche auch einzeln bezogen werden können:

Abteilung I. Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Kristallographie, Botanik, Physiologie der Pflanzen, Zoologie, Paläontologie, Geologie, Physischen Geographie, Erdbeben und Reisen.

Abteilung II a. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Astronomie, Physik, Meteorologie und Mechanik.

Abteilung II b. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

Abteilung III. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Tiere sowie aus jenem der theoretischen Medizin.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichnisse ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung Alfred Hölder, k. u. k. Hof- und Universitätsbuchhändler (Wien, I., Rothenthurmstraße 13), zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden auch in besonderen Heften unter dem Titel: »Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften« herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 10 K oder 10 Mark.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Originalauszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird, wie bisher, acht Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 3 K oder 3 Mark.

\132

# SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

# AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

## MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE.

CXIV. BAND. X. HEFT.

JAHRGANG 1905. — DEZEMBER.

ABTEILUNG II b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

(MIT 29 TEXTFIGUREN.)



WIEN, 1905.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN KOMMISSION BEI ALFRED HÖLDER,

K. U. K. HOF- UND UNIVERSITÄTSBUCHHÄNDLER,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

# INHALT

**des 10. Heftes, Dezember 1905, des CXIV. Bandes, Abteilung IIb der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Klasse.**

Seite

**Donau J.**, Über eine neue Methode zur Bestimmung von Metallen (besonders Gold und Palladium) durch Leitfähigkeitsmessungen. (Mit 2 Textfiguren) . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 1169

— Notiz über die kolloidale Natur der schwarzen, mittels Kohlenoxyd erhaltenen Palladiumlösung . . . . . . . . . . . . . . . 1181

**Ofner R.**, Einwirkung von sekundären asymmetrischen Hydrazinen auf Zucker. (III. Abhandlung) . . . . . . . . . . . . . . . . . . 1185

**Jolles Ad.**, Über ein neues Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Pentosen . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 1191

**Kremann R.**, Über binäre Lösungsgleichgewichte zwischen Phenolen und Amiden. (I. Mitteilung.) (Mit 8 Textfiguren) . . . . . . . 1201

— und **Hofmann R., v.**, Über die Beständigkeitsgrenzen von Molekularverbindungen im festen Zustande und die Abweichungen bei denselben vom Kopp-Neumann'schen Gesetz. (Mit 1 Textfigur) 1219

— und **Rodinis O.**, Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. (II. Mitteilung.) (Mit 18 Textfiguren) . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 1235

Preis des ganzen Heftes: 3 K 30 h = 3 Mk. 30 Pfg.

# SITZUNGSBERICHTE

DER

# KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

---

**MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE.**

---

CXIV. BAND. X. HEFT.

---

**ABTEILUNG II b.**

**ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.**

---

# Über eine neue Methode zur Bestimmung von Metallen (besonders Gold und Palladium) durch Leitfähigkeitsmessungen

von

**Julius Donau.**

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. Technischen Hochschule in Graz.

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Dezember 1905.)

Gelegentlich der Versuche, Beziehungen zwischen elektrischer Leitfähigkeit und Beständigkeit einer kolloidalen Goldlösung zu ermitteln, entstand die Frage, ob die Größe der Leitfähigkeitserhöhung, die nach erfolgter Reduktion einer Goldchloridchlorwasserstofflösung durch Kohlenoxyd eintritt, dazu dienen könnte, die gewichtsanalytische Bestimmung des Goldes zu ersetzen. Die in dieser Richtung ausgeführten Versuche zeigten, daß zwischen Leitfähigkeitszunahme und Goldgehalt zwar nicht Proportionalität, aber doch ein verwertbarer Zusammenhang besteht; hingegen war beim Palladium, welches bekanntlich mit Kohlenoxyd in gleicher Weise reagiert wie Gold, die Leitfähigkeitserhöhung dem Metallgehalt der Lösung innerhalb ziemlich weiter Grenzen nahezu proportional.

Inwiefern die übrigen Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe zu derartigen Bestimmungen geeignet sind, wurde nicht näher untersucht, doch könnte man auf ähnliche Weise wahrscheinlich ebenfalls zu brauchbaren Resultaten gelangen.

Ein Vorteil dieser Art von Bestimmungen ist, abgesehen von der Ersparnis an Zeit und Arbeit, vor allem darin zu erblicken, daß man damit sehr geringe

Stoffmengen ermitteln kann. Wie aus späteren Angaben hervorgeht, betrug die geringste festgestellte absolute Menge ungefähr 50 μ (= 0·05 *mg*) bei einem Metallgehalt von zirka 0·0005%. Bei diesen Mengen- und Konzentrationsverhältnissen können gewichtsanalytische Methoden kaum mit Erfolg angewendet werden, da derartig verdünnte Lösungen mit den üblichen Reduktionsmitteln nur ganz feine Suspensionen geben, wobei ein Filtrieren unvollständig oder gar nicht gelingt.

## Zur Bestimmung des Goldes.

Bereitung der Lösung. Reines, durch Fällen mit Oxalsäure erhaltenes Gold wurde in viel Salzsäure unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure gelöst. Die Lösung von Goldchloridchlorwasserstoff wurde auf dem Wasserbade eingedampft, in Leitfähigkeitswasser aufgenommen, eventuell mit Salzsäure versetzt und nach Bedarf verdünnt. Um längere Berührung mit Glasgefäßen zu vermeiden, geschah dies in der Weise, daß von einer Urlösung von genau ermitteltem Gehalt, die sich in einer Berliner Porzellanflasche befand, eine bestimmte Menge gewogen und in einem ebensolchen Gefäße auf ein bestimmtes Gewicht verdünnt wurde.

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden mit einer Walzenmeßbrücke von der Firma Hartmann & Braun vorgenommen. Die Elektroden bestanden aus kreisrunden, zur Vermeidung der Absorption blanken, vergoldeten Platinblechen von je 5 $cm^2$, die sich in Gefäßen aus Schott'schem Geräteglas befanden; die Anordnung entsprach den von Arrhenius für schlecht leitende Elektrolyten angegebenen Vorschriften, nur führte durch den Deckel noch ein Porzellanröhrchen in das Innere des Gefäßes. Zur Untersuchung konzentrierterer Lösungen (über 0·03%) erwiesen sich unten verjüngte, mit einem Einleitungsröhrchen versehene U-Röhren von umstehender Form als vorteilhaft. Die zur Untersuchung nötige Flüssigkeitsmenge wurde mittels Pipette in das Leitfähigkeitsgefäß gebracht, das sich in einem Thermostaten befand. Nach der Ermittlung der Leitfähigkeit wurde, ohne das Gefäß aus dem Thermostaten herauszunehmen, Kohlenoxyd bis zur Leitfähigkeitskonstanz eingeleitet. Das Gas, aus Blutlaugensalz und konzentrierter Schwefelsäure

gewonnen, passierte beim Austreten aus dem Gasometer einen Natronkalkturm und zur Verhinderung einer Konzentrationsänderung der Lösung eine Waschflasche mit reinem Wasser, welche im Thermostaten stand. Ab und zu wurde das Einleiten des Kohlenoxydes unterbrochen und die Leitfähigkeit bestimmt; ergaben endlich zwei aufeinanderfolgende Messungen dasselbe Resultat, was bei sehr verdünnten Lösungen ($< 0 \cdot 005\%$) nach einer Viertelstunde, bei konzentrierteren nach einer Stunde eintrat, dann war die Reaktion und hiemit auch der Versuch beendet.

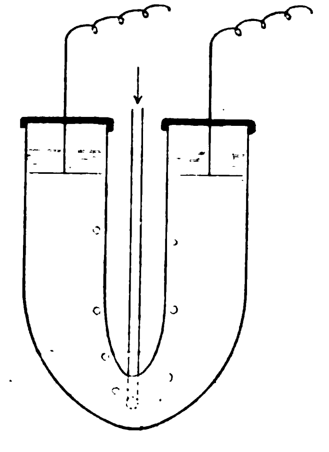


Fig. 1.

Zuerst wurden Goldlösungen untersucht, welche durch Eindampfen einer Königswasserlösung am Wasserbade und im evakuierten Exsikkator erhalten worden waren und daher als salzsäurefrei angesehen werden konnten. Es zeigte sich aber, daß derartige Lösungen in sehr verdünntem Zustande ($< 0 \cdot 005\%$) keine konstante Leitfähigkeit besaßen, weshalb sich die Notwendigkeit ergab, mit schwach angesäuerten Lösungen zu arbeiten, bei welchen eine spontane Leitfähigkeitszunahme nicht beobachtet werden konnte. Hiebei stellte sich heraus, daß auch die Menge der anwesenden freien Säure von Einfluß auf die Zunahme der Leitfähigkeit war. Dies läßt sich wohl dadurch erklären, daß die Dissoziation der Goldchloridchlorwasserstoffsäure durch die Anwesenheit freier Salzsäure zurückgedrängt wurde. Infolgedessen war eine größere Reihe von Versuchen notwendig, über welche im folgenden berichtet wird.

## Abhängigkeit der Leitfähigkeitszunahme von der Menge der gleichzeitig anwesenden Salzsäure.

I. Versuchsreihe. Der Gehalt der Urlösung betrug $0 \cdot 363\,g$ Gold in $100\,g$ der Lösung. Davon wurden $25 \cdot 0171\,g$

auf 700 *g* verdünnt. Die Verdünnung geschah mit sehr reinem Wasser, welches durch Destillation des gewöhnlichen destillierten aus einem Berliner Porzellangefäß mit Porzellankühler hergestellt worden war. Die Menge der freien Salzsäure wurde in den aufeinanderfolgenden Versuchen sukzessive erhöht, indem vor jedem Versuch der noch vorhandenen Lösung eine geringe Menge (ungefähr 0·1 *g*) konzentrierte Salzsäure zugesetzt wurde. Der Prozentgehalt der Lösung an Gold wurde dadurch ganz unerheblich verringert. Die Temperatur des Thermostaten war 29·4° (auch in den übrigen Versuchsreihen) die Widerstandskapazität der Elektrodengefäße betrug 0·1988.

| Goldgehalt 0·013% | *a* | *b* | *c* | *d* | *e* |
|---|---|---|---|---|---|
| Leitungswiderstand vor..... | 251·6 | 198 | 166·9 | 152·5 | 139·7 |
| nach..... der Reduktion | 126·6 | 109 | 98·2 | 92·8 | 87·5 |
| Leitfähigkeit vor..... | 0·000790 | 0·00100 | 0·001192 | 0·001303 | 0·001423 |
| nach..... der Reduktion | 0·001571 | 0·00181 | 0·002025 | 0·002142 | 0·002270 |
| Leitfähigkeitszunahme | 0·000781 | 0·00081 | 0·000833 | 0·000839 | 0·000847 |

Aus den vorstehenden Versuchsergebnissen ist zu entnehmen, daß bei gleichem Goldgehalt die Zunahme der Leitfähigkeit auch vom Gehalte der Lösung an freier Salzsäure abhängig ist. Durch eine Potenzreihe läßt sich diese Abhängigkeit für den oben angegebenen Goldgehalt annähernd ausdrücken. Es ist

$$d = 0{\cdot}000476 + 0{\cdot}277\,l + 10\,l^2 \ldots,$$

wobei $d$ die Leitfähigkeitszunahme, $l$ das anfänglich beobachtete Leitvermögen bedeuten.

Weitere Versuchsreihen:

| Goldgehalt 0·00197% | *a* | *b* | *c* | *d* | *e* |
|---|---|---|---|---|---|
| Leitungswiderstand vor..... | 327·0 | 251·6 | 225·5 | 189·4 | 154·2 |
| nach..... der Reduktion | 273·8 | 217 | 196·9 | 168·6 | 134·7 |
| Leitfähigkeit vor..... | 0·000607 | 0·000789 | 0.000880 | 0·001048 | 0·001341 |
| nach..... der Reduktion | 0·000725 | 0·000915 | 0·001008 | 0·001178 | 0·001474 |
| Leitfähigkeitszunahme | 0·000118 | 0·000126 | 0·000128 | 0·000130 | 0·000133 |
| **Goldgehalt 0·00703%** | ***a*** | ***b*** | ***c*** | ***d*** | **—** |
| Leitungswiderstand vor..... | 286·0 | 231·5 | 162·0 | 90·1 | — |
| nach..... der Reduktion | 178·4 | 152·8 | 117·7 | 74·2 | — |
| Leitfähigkeit vor..... | 0·000695 | 0·000859 | 0·001227 | 0·002207 | — |
| nach..... der Reduktion | 0·001115 | 0·001302 | 0·001690 | 0·002677 | — |
| Leitfähigkeitszunahme | 0·000420 | 0·000443 | 0·000463 | 0·000470 | — |

| Goldgehalt 0·020% | a | b | c | d | e |
|---|---|---|---|---|---|
| Leitungswiderstand vor..... | 221·6 | 195·0 | 159·4 | 127·0 | 85·7 |
| nach..... der Reduktion | 93·6 | 86·4 | 77·9 | 68·6 | 53·9 |
| Leitfähigkeit vor..... | 0·000897 | 0·00102 | 0·001248 | 0·001566 | 0·00232 |
| nach..... der Reduktion | 0·002123 | 0·00230 | 0·002551 | 0·002896 | 0·00372 |
| Leitfähigkeitszunahme | 0·001226 | 0·00128 | 0·001303 | 0·001330 | 0·00140 |

| Goldgehalt 0·025% | a | b | c | d | — |
|---|---|---|---|---|---|
| Leitungswiderstand vor..... | 248·0 | 180·0 | 141·0 | 104·6 | — |
| nach..... der Reduktion | 87·2 | 74·7 | 65·4 | 55·1 | — |
| Leitfähigkeit vor..... | 0·00080 | 0·00110 | 0·00140 | 0·00190 | — |
| nach..... der Reduktion | 0·00228 | 0·00267 | 0·00304 | 0·00361 | — |
| Leitfähigkeitszunahme | 0·00148 | 0·00157 | 0·00164 | 0·00171 | — |

## Berechnung des Goldgehaltes.

Aus den angegebenen Versuchsergebnissen erhellt, daß jedem Goldgehalt *(z)* mit bestimmtem Anfangsleitvermögen *(y)*, das natürlich je nach der vorhandenen freien Salzsäuremenge auch bei gleichem Goldgehalt verschieden ist, eine bestimmte Leitfähigkeitszunahme *(x)* entspricht. Da der zwischen den Größen $x, y, z$ bestehende (vermutlich kontinuierliche) funktionelle Zusammenhang nicht bekannt ist, wurde der Versuch unternommen, denselben mit möglichster Annäherung durch eine empirische Funktion von der Form

$$z = Mx + Nx^2 \ldots$$

zu ersetzen; hiebei sind $M$ und $N$ veränderliche Parameter, die nur von dem ursprünglichen Leitvermögen abhängen und demnach durch die in Potenzreihen entwickelten Relationen

$$M = A + By + Ey^2 \text{ und}$$
$$N = C + Dy + Fy^2$$

ersetzt werden können; durch Substitution in obiger Gleichung ergibt sich, wenn man nur fünf Glieder berücksichtigt,

$$z = Ax + Bxy + Cx^2 + Dx^2y + Exy^2 + \ldots$$

Mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate wurden die fünf zur Bestimmung der Konstanten $(A, B, \ldots)$ erforderlichen Normalgleichungen hergeleitet, durch deren Auflösung

$$z = 1 \cdot 76x - 0 \cdot 0237xy + 0 \cdot 0138x^2 - 0 \cdot 00111x^2y + 0 \cdot 000738xy^2$$

gefunden wurde; hiebei gibt $z$ die Anzahl Milligramme Gold in 100 $cm^3$ an, $x$ und $y$ sind die mit $10^4$ multiplizierten üblichen Leitfähigkeitseinheiten (nach F. Kohlrausch). Wie aus der am Schlusse mitgeteilten Tabelle hervorgeht, bleiben innerhalb des experimentell in Betracht gezogenen Bereiches die Differenzen zwischen Beobachtung und Rechnung durchwegs innerhalb der Fehlergrenzen.

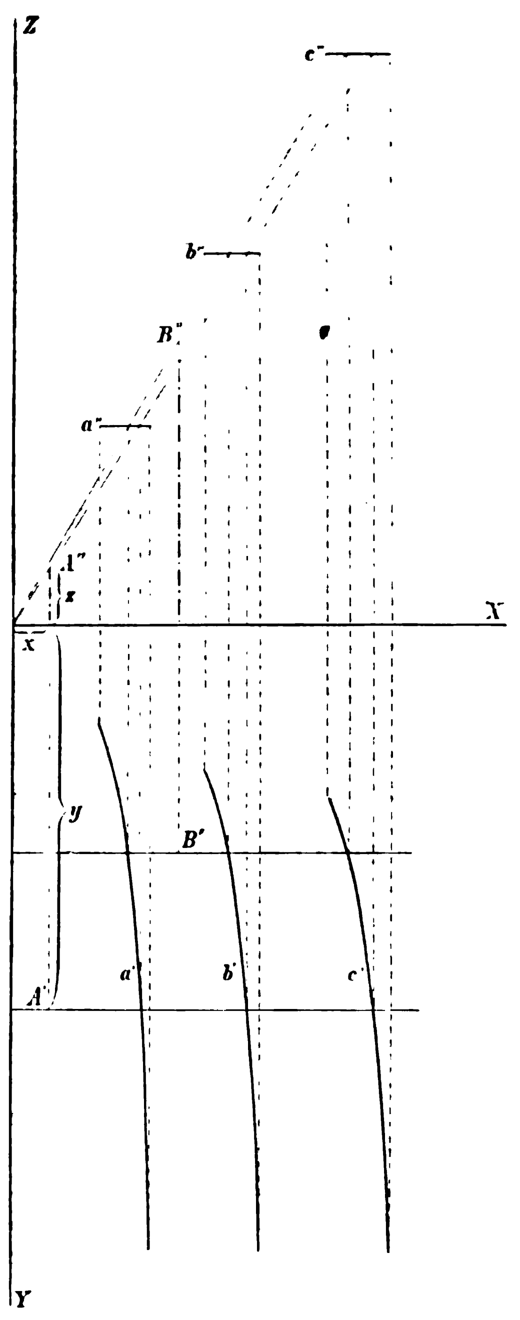



Fig. 2.

Die eben genannten Beziehungen lassen sich auch graphisch gut zum Ausdruck bringen. Zu diesem Behufe trägt man $x$ (in der zuletzt angegebenen Bedeutung) als Abszisse, $y$ und $z$ als Ordinaten zur $Y$-, beziehungsweise $Z$-Achse auf. $a'$ ist die horizontale, $a''$ die vertikale Projektion der Raumkurve $a$. Das gilt für einen bestimmten Goldgehalt (in der Zeichnung für 0·007 $^0/_0$); einem zweiten Goldgehalt (z. B. 0·013 $^0/_0$) entspricht die Kurve $b$, einem dritten (0·020 $^0/_0$) die Kurve $c$ u. s. f.

Hat man nun für irgend ein gegebenes $x$ und $y$ das zugehörige $z$, das ist den Goldgehalt, zu bestimmen, z. B. für $A$ ($x = 1·33, y = 13·4$), so ist der Abstand dieses Punktes, welcher in der durch die Kurven bestimmten Fläche liegt, von der Horizontalebene gleich dem gesuchten Goldgehalt, der für den vorliegenden Fall 2·00 beträgt. In Wirklichkeit ist derselbe 1·97 *mg* in 100 $cm^3$ Lösung.

Einfluß fremder Substanzen. Solange die Verunreinigungen der Goldlösungen unter dem Goldgehalt derselben bleiben, scheinen sie ohne Einfluß auf das Resultat zu sein. (Besonders festgestellt wurde dies für Bleichlorid, Salze der Alkalimetalle, Kieselsäure.) Ausgenommen sind natürlich Stoffe, die durch Kohlenoxyd selbst verändert werden, wie z. B. Eisenchlorid und andere leicht reduzierbare Metallösungen. Die Verwendung des gewöhnlichen destillierten Wassers ist daher durchaus zulässig, nur zur genauen Bestimmung sehr geringer Goldmengen (z. B. 0·0005 $^0/_0$) wäre Leitfähigkeitswasser zu empfehlen.

Ein schwaches Ansäuern der zu untersuchenden Lösung mit Salzsäure darf jedoch unter keinen Umständen unterlassen werden; es genügt z. B., einer Lösung, die noch ganz schwach gefärbt ist, auf 100 $cm^3$ einen Tropfen verdünnter Salzsäure (1: 3) zuzusetzen.

| | Zuwachs an Leitfähigkeit | Milligramm Gold in 100 $cm^3$ | | Fehler in Prozenten |
|---|---|---|---|---|
| | | beobachtet | berechnet | |
| 1 | 0·000042 | 0·64 | 0·66 | 3·1 |
| 2 | 0·000118 | 1·97 | 1·95 | —1·0 |
| 3 | 0·000128 | » | 2·08 | 5·6 |
| 4 | 0·000130 | » | 2·06 | 4·6 |
| 5 | 0·000133 | » | 2·09 | 6·1 |
| 6 | 0·000126 | » | 2·03 | 3·0 |
| 7 | 0·000175 | 3·28 | 3·2 | —2·5 |
| 8 | 0·000203 | » | 3·29 | 0·3 |
| 9 | 0·000420 | 7·03 | 6·98 | —0·7 |
| 10 | 0·000443 | » | 7·15 | 1·7 |
| 11 | 0·000463 | » | 7·02 | —0·1 |
| 12 | 0·000470 | » | 7·14 | 1·5 |
| 13 | 0·000780 | 13·00 | 13·04 | 0·3 |
| 14 | 0·000810 | » | 13·15 | 1·1 |
| 15 | 0·000833 | » | 13·15 | 1·1 |
| 16 | 0·000839 | » | 13·10 | 0·7 |
| 17 | 0·000841 | » | 13·02 | 0·1 |
| 18 | 0·001226 | 20·3 | 20·4 | 0·5 |
| 19 | 0.001303 | » | 20·5 | 1·0 |
| 20 | 0·001280 | » | 20·2 | —0·5 |
| 21 | 0·001330 | » | 20·4 | 0·5 |
| 22 | 0·001400 | » | 20·2 | —0·5 |
| 23 | 0·001480 | 25·0 | 25·0 | 0·0 |
| 24 | 0·001570 | » | 25·1 | 0·2 |
| 25 | 0·001640 | » | 25·2 | 0·8 |
| 26 | 0.001710 | » | 24·9 | —0·2 |
| 27 | 0·002700 | 35·2 | 35·0 | —0·6 |

Aus 1 ist zu ersehen, daß man bei Anwendung einer Flüssigkeitsmenge von zirka 10 $cm^3$ eine absolute Menge von beiläufig 50 $\mu$ mit hinlänglicher Genauigkeit feststellen kann. Der mittlere Fehler ergibt sich zu $+1\%_0$.

## Bestimmung des Palladiums.

Während die beim Golde aufgefundenen Beziehungen sich verhältnismäßig umständlich in Zusammenhang bringen ließen, sind sie beim Palladium sehr einfach. Es zeigte sich nämlich, wie schon erwähnt, daß die Leitfähigkeitszunahme vom Gehalt an freier Salzsäure ganz unbedeutend abhängig (nur bei geringem Palladiumgehalt wahrzunehmen), andrerseits aber dem Palladiumgehalt innerhalb ziemlich weiter Grenzen nahezu proportional ist.

Bereitung der Lösung. Das zu den Versuchen verwendete Palladium wurde durch Reinigung des käuflichen Metalles dargestellt, indem letzteres in Königswasser gelöst, mit Salzsäure wiederholt eingedampft und hierauf in Wasser aufgenommen wurde. Nach dem Neutralisieren mit Soda wurde mit Cyanquecksilber gefällt und das Palladiumcyanür durch Glühen in reines Metall übergeführt. Dieses wurde nun abermals in Königswasser gelöst, mit Salzsäure abgedampft und hierauf in Wasser, dem zur Vermeidung der Bildung basischer Salze einige Tropfen Salzsäure zugesetzt worden waren, aufgenommen. Die weiteren Operationen stimmten mit den oben für Gold angegebenen überein.

Der aus zahlreichen Versuchen hervorgegangene mittlere Proportionalitätsfaktor ist $121.10^2$. Durch Multiplikation dieser Zahl mit dem Leitfähigkeitszuwachs (in den üblichen Einheiten nach Kohlrausch) erhält man die Anzahl Milligramme Palladium in 100 $cm^3$. Aus nachstehender Tabelle ist die ziemlich gute Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung ersichtlich. Der mittlere Fehler beträgt $+0 \cdot 3\%$.

| | Elektrische Leitfähigkeit vor der Reduktion | Elektrische Leitfähigkeit nach der Reduktion | Leitfähigkeitszunahme | Milligramm Palladium in 100 $cm^3$ beobachtet | Milligramm Palladium in 100 $cm^3$ berechnet | Fehler in Prozenten |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0·000174 | 0·000229 | 0·000053 | 0·63 | 0·64 | 1·5 |
| 2 | 0·000083 | 0·000135 | 0·000052 | » | 0·629 | —0·1 |
| 3 | 0·000166 | 0·000310 | 0·000144 | 1·78 | 1·75 | —1·7 |
| 4 | 0·000203 | 0·000348 | 0·000145 | » | 1·76 | —1·1 |
| 5 | 0·000310 | 0·000455 | 0·000145 | » | 1·76 | —1·1 |
| 6 | 0·000393 | 0·000540 | 0·000147 | » | 1·78 | 0 |
| 7 | 0·000151 | 0·000320 | 0·000169 | 2·06 | 2·05 | —0·5 |
| 8 | 0·000399 | 0·000569 | 0·000170 | » | 2·06 | 0 |
| 9 | 0·000617 | 0·000789 | 0·000172 | » | 2·08 | 1 |
| 10 | 0·001096 | 0·001267 | 0·000171 | » | 2·07 | 0·5 |
| 11 | 0·002495 | 0·001667 | 0·000172 | » | 2·08 | 1 |
| 12 | 0·000383 | 0·000743 | 0·000360 | 4·3 | 4·35 | 1·2 |
| 13 | 0·000547 | 0·000907 | 0·000360 | » | 4·35 | 1·1 |
| 14 | 0·000803 | 0·001164 | 0·000361 | » | 4·36 | 1·4 |
| 15 | 0·000911 | 0·001272 | 0·000361 | » | 4·36 | 1·4 |
| 16 | 0·001240 | 0·001602 | 0·000361 | » | 4·38 | 2 |
| 17 | 0·00107 | 0·00213 | 0·000106 | 12·7 | 12·8 | 0·8 |
| 18. | 0·00129 | 0·00234 | 0·000105 | » | 12·7 | 0 |
| 19 | 0·00155 | 0·00263 | 0·000108 | » | 13·0 | 2·3 |
| 20 | 0·00182 | 0·00288 | 0·00106 | » | 12·8 | 0·8 |
| 21 | 0·00209 | 0·00317 | 0·00108 | » | 13·0 | 2·3 |
| 22 | 0·000976 | 0·002128 | 0·00115 | 13·9 | 13·9 | 0 |
| 23 | 0·00122 | 0·00237 | 0·00115 | » | 13·9 | 0 |
| 24 | 0·00163 | 0·00280 | 0·00115 | » | 13·9 | 0 |
| 25 | 0·00125 | 0·00273 | 0·00148 | 18·0 | 17·9 | —0·6 |
| 26 | 0·00243 | 0·00391 | 0·00148 | » | 17·9 | —0·6 |
| 27 | 0·00216 | 0·00486 | 0·00270 | 32·7 | 32·7 | 0 |
| 28 | 0·00392 | 0·00661 | 0·00269 | » | 32·6 | —0·3 |
| 29 | 0·00407 | 0·00935 | 0·00528 | 64·6 | 63·9 | —1 |
| 30 | 0·00601 | 0·01131 | 0·00530 | » | 64·2 | —0·6 |

# Notiz über die kolloidale Natur der schwarzen, mittels Kohlenoxyd erhaltenen Palladiumlösung

von

**Julius Donau.**

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. Technischen Hochschule in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Dezember 1905.)

Als die Einwirkung des Kohlenmonoxydes auf eine Lösung von Goldchloridchlorwasserstoff untersucht wurde,[1] drängte sich der Gedanke auf, daß auch die bekannte, als empfindliche Reaktion benützte Dunkelfärbung einer Palladiumchlorürlösung durch das genannte Gas von der Bildung kolloidalen Palladiums herrühren könnte.

Die Farbe sowie die Unbeständigkeit der Lösung beim Zusatz von Elektrolyten ließen diesen Zustand vermuten und es erschien daher lohnend, einige Versuche anzustellen, welche das kolloidale Wesen der erwähnten Lösung weiter dartun sollten.

## Darstellung der Lösung.

Die Dunkelfärbung wurde auf die bekannte Weise durch Einleiten von Kohlenoxyd in eine reine Palladiumchloridlösung hervorgerufen. Das Lösungswasser braucht nicht, wie bei den Versuchen mit Gold, reinstes Leitfähigkeitswasser zu sein; es genügt zu diesem Zwecke wohl auch gewöhnliches destilliertes. Leitungswasser erwies sich als ungeeignet, indem

[1] Monatshefte für Chemie, *26*, 525.

die anfangs entstehende Färbung bald in eine Fällung übergeht.

Die Konzentration der angewandten Lösungen schwankte zwischen 0·0005 und 0·05% Palladiumgehalt.

Das Kohlenoxyd wurde einmal aus Blutlaugensalz und konzentrierter Schwefelsäure, ein zweitesmal aus Oxalsäure und konzentrierter Schwefelsäure hergestellt, wobei in allen Fällen identische Färbungen erzielt wurden.

Die Reaktion zwischen Palladiumchlorür und Kohlenoxyd verläuft rascher als die zwischen einer Goldchloridchlorwasserstofflösung und demselben Gas; ihr Ende ist aus der schließlich konstanten Leitfähigkeit der Lösung zu erkennen. Auch hier ist die Reduktion eine vollständige, indem das eingeengte Filtrat der zum Beispiel durch Salzsäure gefällten Lösung kein Palladium mehr enthält.

## Eigenschaften der Lösung.

Die bekannte schwarzbraune Farbe der Lösung ist identisch mit der Färbung, die eine Palladiumchlorürlösung der Boraxperle verleiht, welche, wie kürzlich gezeigt wurde, auch andere Edelmetalle kolloidal löst.[1] Auch das nach Bredig's Methode durch elektrische Zerstäubung[2] erhaltene kolloidale Palladium besitzt bekanntlich die gleiche Farbe.

Die Haltbarkeit der bei Anwendung sehr reinen Wassers erhaltenen verdünnten Lösungen ist gleich der einer kolloidalen Goldlösung unbeschränkt, solange man das Eindringen von Elektrolyten aus der Luft oder aus dem Aufbewahrungsgefäß verhindern kann. Konzentriertere Lösungen (mit 0·01 und mehr Prozent Palladiumgehalt) lassen nach einiger Zeit einen Teil des Palladiums als schwarzen Niederschlag fallen. Beim Kochen verändert sich die Farbe nicht; bei fortgesetztem Eindampfen wird sie dunkler, bis sich endlich das Metall als Niederschlag abscheidet.

---

[1] Donau, Monatshefte für Chemie, *25*, 545, beziehungsweise 913.

[2] Bredig, Zeitschr. für angew. Chemie, 1898. Okt.

So ließen sich zum Beispiel 50 $cm^3$ einer 0·005 prozentigen Lösung bis auf ungefähr 2 $cm^3$ eindampfen, worauf sich der größte Teil des Palladiums absetzte.

Die Flüssigkeit konnte durch Dialyse von der enthaltenen Salzsäure nicht völlig befreit werden, indem sich bei längerer Versuchsdauer das Metall zum Teil als schwarzes Pulver niederschlug. Die Filtration durch poröse Tonzellen ging sehr leicht vor sich; hiebei schied sich nur ein schwacher Niederschlag ab und die filtrierte Lösung besaß fast die Intensität der nicht filtrierten. Setzte man der Lösung vorher noch etwas von einem Schutzkolloid (zum Beispiel Gummi arabicum oder Gelatine) zu, so ließ sie sich unverändert filtrieren. Schütteln mit Tierkohle verursachte sofortige Entfärbung; diese trat aber erst nach längerer Zeit ein, wenn die Lösung vor dem Schütteln mit geringen Mengen von Schutzkolloiden versetzt worden war. Ähnlich wie Tierkohle wirkte Baryumsulfat, welches nach dem Absetzen zum Teil dunkel gefärbt erschien.

Elektrolyte wirkten fällend, doch in etwas geringerem Grade als auf eine empfindliche kolloidale Goldlösung; es bedarf einiger Zeit, bis sich das gefällte Metall abgesetzt hat und die darüberstehende Flüssigkeit farblos erscheint.

Man kann sich aber auch gleich nach dem Zusatz eines Elektrolyten von dessen fällender Wirkung überzeugen, indem man die Lösung filtriert, wobei ein farbloses Filtrat erhalten wird, während die reine Lösung natürlich unverändert durch das Filter läuft.

So dauerte es beim Zusatz von einigen Kubikzentimetern Leitungswasser zu ungefähr 30 $cm^3$ Lösung viele Stunden bis zur völligen Entfärbung der letzteren, obgleich das Filtrat der noch dunklen Lösung schon wenige Minuten nach dem Versetzen mit Leitungswasser farblos war. Eine baldige Entfärbung konnte zum Beispiel beim Zusatz von $^1/_2$ $cm^3$ einprozentiger Kochsalzlösung zu 10 $cm^3$ einer 0·005 prozentigen Palladiumflüssigkeit beobachtet werden.

Auch hier trat die Wirkung von Schutzkolloiden sehr deutlich zu Tage; so ließen sich ungefähr 10 $cm^3$ der dunklen Palladiumlösung obiger Konzentration bei Zusatz von Gummi arabicum oder Gelatine erst durch einen bedeutenden Überschuß einer Kochsalzlösung fällen.

Zur Feststellung der Zusammensetzung des Niederschlages wurden 0·2760 *g* Palladium in den kolloidalen Zustand übergeführt, d. h. wie oben angegeben, gelöst und mit Kohlenoxyd reduziert, hierauf mittels Kochsalz gefällt, der Niederschlag im Filterröhrchen gesammelt und bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das Pulver wog 0·2800 *g*. Wurde das kolloidale Metall durch Salzsäure gefällt, so wog der Niederschlag bei 0·1930 *g* angewandten Palladiums 0·1890 *g*. Nach heftigem Glühen nahm das Gewicht nur unmerklich ab. Daraus kann man schließen, daß der Niederschlag reines Palladium ist.

Pilze, wie sie in der Zsigmondy'schen Goldlösung beobachtet wurden,[1] konnten nicht bemerkt werden. Beim Durchgang des elektrischen Stromes durch die in einem U-Rohr befindliche undialysierte Lösung hellte sich nach mehrstündiger Dauer des Versuches der Kathodenschenkel auf, während im zweiten Schenkel die Flüssigkeit schwarz erschien; sie ragte noch ein Stück in den Kathodenraum, dort gegen den farblosen Teil scharf abgrenzend. Während der farblose Teil kaum noch die Leitfähigkeit sehr reinen Wassers besaß, war die der dunklen Lösung auf ein mehrfaches der ursprünglichen gestiegen. Nach sieben- bis achtstündiger Dauer des Stromdurchganges löste sich das Palladium an der Anode wieder auf, bis schließlich eine Palladiumchlorürlösung resultierte, deren Metallionen regelrecht zur Kathode wanderten und dort niedergeschlagen wurden.

Ein ähnliches Verhalten wurde von Blacke[2] bei seiner durch Einwirkung von Acetylenwasser auf eine ätherische Goldchloridlösung hergestellten kolloidalen Goldlösung beobachtet.

Aus dem Gesagten geht hervor, daß die durch Kohlenoxyd hervorgerufene Dunkelfärbung einer Palladiumchlorürlösung in den meisten Punkten an kolloidale Lösungen erinnert und man kann daraus schließen, daß es sich auch in diesem Falle um Bildung kolloidalen Palladiums handelt.

---

[1] Annalen der Chemie, *301*, 39.

[2] Ref. d. Chem. Zentralblatt, 1904, I, 254.

# Einwirkung von sekundären asymmetrischen Hydrazinen auf Zucker

(III. Abhandlung)

von

**Rudolf Ofner.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Dezember 1905.)

Vor kurzem[1] habe ich über die Darstellung des Osazons aus Glukose und Methylphenylhydrazin berichtet und dem letztern, auf Grund meiner Versuche, die für dasselbe in Anspruch genommene Bedeutung als sicheres Fruktosereagens absprechen müssen. Meine diesbezüglichen Beobachtungen hat H. Ost[2] gelegentlich seiner interessanten Arbeit über »Umwandlung der Dextrose in Lävulose und Nachweis der Lävulose« vollauf bestätigt gefunden. Ich habe darauf hingewiesen, daß die Bildung des Osazons aus Glukose langsamer und auch in geringerer Ausbeute vor sich gehe als aus Fruktose, daß ferner das Glukosazon bei einer Temperatur von 40° bereits in 24 Stunden, bei Zimmertemperatur jedoch in der Regel kaum vor 48 Stunden zu erhalten ist; Erwärmen auf dem Wasserbade ist für die Bildung des Methylphenylglukosazons von Nachteil.

Im Anschlusse an diese Untersuchung habe ich nun auch die Einwirkung des Äthylphenylhydrazins auf Glukose und

---

[1] Monatshefte für Chemie, *25*, 1153 (1904), und *26*, 1165 (1905).

[2] Zeitschr. für angew. Chemie, Jahrg. XVIII, Heft 30 (1905).

Fruktose studiert und hiebei gefunden, daß dieses sekundäre Hydrazin bedeutend leichter und in viel kürzerer Zeit mit Glukose in essigsaurer Lösung unter Osazonbildung reagiert, als dies beim Methylphenylhydrazin der Fall ist. Bei Zimmertemperatur ist das Äthylphenylglukosazon in der Regel schon in 24 Stunden in guter Ausbeute ausgeschieden; es läßt sich jedoch, mit Hilfe kurzen Erwärmens auf dem Wasserbade, bereits in zwei bis drei Stunden gewinnen. Die Ausbeute ist aus Glukose ebenso gut wie aus Fruktose und beträgt im Durchschnitt 60%. Aus neutraler Lösung der Glukose dagegen erhält man bei entsprechender Behandlung das Äthylphenylglukosehydrazon, welches die interessante Eigenschaft zeigt, daß es sich aus absoluter äthylalkoholischer Lösung unter Bindung von 1 Molekül $C_2H_6O$, aus methylalkoholischer Lösung jedoch mit $^1/_2$ Molekül $CH_4O$ Kristallalkohol ausscheidet.

### Osazon aus Fruktose und Äthylphenylhydrazin.

3·6 *g* Fruktose werden in 15 *cm*³ Wasser gelöst, zu dieser Lösung 8·2 *g* Äthylphenylhydrazin, 8 *cm*³ 50prozentige Essigsäure und 2 *cm*³ Alkohol hinzugefügt. Nach einigen Minuten erfolgt beim Umschütteln plötzliche Ausscheidung eines rotbraunen Öles, welches nach einigen Stunden zu einem Kristallbrei gelber Nadeln erstarrt. Aus 50prozentigem Alkohol oder besser aus Essigester umkristallisiert, erhält man das Osazon in Form zitronengelber, feiner Nadeln vom Schmelzpunkte 143°. Ausbeute zirka 60%.

### Osazon aus Glukose und Äthylphenylhydrazin.

Dieses Osazon, welches nach der Behauptung Neuberg's[1] nicht darstellbar sein sollte, wird leicht erhalten, wenn man ein dem obigen analoges Reaktionsgemisch, in dem jedoch die Fruktose durch Glukose ersetzt ist, in geschlossenem Kölbchen durch 24 bis 48 Stunden stehen läßt und nachher mit ungefähr dem zehnfachen Volumen Wasser versetzt. Vorteil-

[1] Berl. Ber. XXXV, 959 (1902).

hafter eignet sich aber ein Reaktionsgemisch von nachstehender Zusammensetzung: 1·8*g* Glukose werden in 12*cm*$^3$ Wasser gelöst, mit 4·2*g* Äthylphenylhydrazin, 4*cm*$^3$ Eisessig und 3*cm*$^3$ Alkohol versetzt und in geschlossenem Kölbchen zirka 20 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Hierauf wird die Lösung mit dem zehnfachen Volumen Wasser versetzt und durchgeschüttelt. Nach kurzer Zeit erfolgt Ausscheidung der gelben Osazonkristalle, welche mit dem Äthylphenylfruktosazon vollkommen identisch sind. Ausbeute: 55 bis 60% reines Produkt.

Der angewendete Überschuß an Essigsäure ist für die Osazonbildung aus Glukose äußerst günstig, während unter den gleichen Umständen aus Fruktose harzige Nebenprodukte entstehen, die sich jedoch durch Digerieren mit Äther leicht entfernen lassen. Auch unterbleibt gewöhnlich bei Anwendung überschüssiger Essigsäure die freiwillige Ausscheidung des kristallisierten Fruktoseosazons; doch läßt sich das in diesem Falle ausgeschiedene Öl durch Wasserzusatz zum Erstarren bringen.

Wird jedoch behufs rascherer Darstellung des Glukosazons das nach obiger Vorschrift zusammengesetzte Reaktionsgemisch drei bis fünf Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, so tritt sofort Trübung und Abscheidung eines dunklen Öles ein. Nach dem Erkalten wird die Lösung mit einigen, etwa aus Fruktose und Äthylphenylhydrazin erhaltenen Osazonkristallen geimpft und, nachdem das Öl halbfest geworden ist, mit Wasser versetzt, worauf nach kurzer Zeit die Ausscheidung der Osazonkristalle erfolgt. Die ganze Reaktionsdauer beträgt nur zwei bis drei Stunden. Das unreine Rohprodukt wird nach dem Absaugen mit Äther digeriert und aus Essigester umkristallisiert.

0·2104*g* Substanz ergaben bei $b = 723$ *mm*, $t = 15°$ 25·8*cm*$^3$ feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{22}H_{30}O_4N_4$ |
|---|---|---|
| N | 13·66 | 13·5 |

### Glukoseäthylphenylhydrazon.[1]

5·4 *g* Glukose werden mit 30 $cm^3$ 90prozentigem Äthylalkohol und 4·3 *g* im Vakuum frisch destilliertem Äthylphenylhydrazin versetzt und durch zwei Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Die Lösung läßt man hierauf in einem Becherglase langsam im Vakuumexsikkator über konzentrierter Schwefelsäure verdunsten. Nach ungefähr zwei Tagen beginnt die sirupöse Masse zu kristallisieren und ist, unterstützt durch zeitweiliges Reiben, nach Verlauf der gleichen Zeit zu einem Kristallbrei erstarrt. Mitunter empfiehlt es sich, die Masse mit Impfkristallen zu versehen. Um letztere zu erhalten, werden einige Tropfen der durch Eindunsten konzentrierten Lösung mit Äther versetzt, die gefällte breiige Masse durch Reiben zum Erstarren gebracht und nach erfolgtem Abgießen des Äthers mit absolutem Äthylalkohol gewaschen. Mit einem kleinen Teil der so erhaltenen weißen Substanz wird die übrige Lösung geimpft. Der gewonnene Kristallbrei wird abgesaugt und mit absolutem Äthylalkohol gewaschen. Aus wenig absolutem Äthylalkohol umkristallisiert, wird das Hydrazon in Form weißer, feiner Nadeln erhalten, welche, vor Luftzutritt geschützt, ziemlich haltbar sind. Die Kristalle beginnen bei 80° zu sintern und sind bei 110° geschmolzen. Durch kurzes Trocknen bei 100° verliert die Substanz ihren Kristallalkohol und schmilzt ziemlich scharf bei 116 bis 118°.

Ausbeute 60 bis 70%.

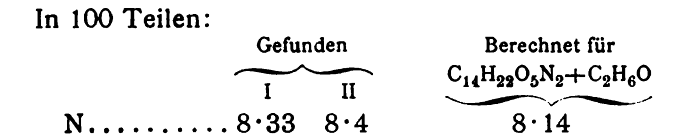
I. 0·2020 *g* Substanz ergaben bei $b = 743$ *mm*, $t = 15°$ 14·7 $cm^3$ feuchten Stickstoff.

II. 0·1951 *g* Substanz ergaben bei $b = 737$ *mm*, $t = 17°$ 14·7 $cm^3$ feuchten Stickstoff.

---

[1] Die von Aloys Müther herausgegebenen Tabellen der Schmelzpunkte der Hydrazone und Osazone etc. etc. (Göttingen 1903) enthalten irrtümlicherweise Angaben über das Glukoseäthylphenylhydrazon, doch liegt, wie aus den daselbst angeführten Daten zu ersehen ist, eine Verwechslung mit dem Glukose**methyl**phenylhydrazon vor.

In 100 Teilen:



| | Gefunden I | Gefunden II | Berechnet für $C_{14}H_{22}O_5N_2+C_2H_6O$ |
|---|---|---|---|
| N | 8·33 | 8·4 | 8·14 |

Die Bestimmung des Kristallalkohols wurde nach der Zeisel'schen Methode unter Beobachtung der von Goldschmiedt[1] vorgeschlagenen Modifikation vorgenommen.

0·3012 *g* Substanz ergaben 0·1910 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{14}H_{22}O_5N_2+C_2H_6O$ |
|---|---|---|
| $C_2H_6O$ | 12·4 | 13·37 |

---

Wird das Hydrazon analog der obigen Vorschrift in methylalkoholischer Lösung hergestellt und aus sehr wenig Methylalkohol umkristallisiert, so erhält man das Hydrazon in Form kleiner Täfelchen vom Schmelzpunkte 112 bis 116°. Das Produkt ist beständiger als das äthylalkoholhaltige Hydrazon.

I. 0·2169 *g* Substanz ergaben bei $b = 740\,mm$, $t = 20°$ 17·4 $cm^3$ feuchten Stickstoff.

II. 0·8425 *g* Substanz verloren, auf 100° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt, 0·0422 *g*.

In 100 Teilen:

| | Gefunden I | Gefunden II | Berechnet für $C_{14}H_{22}O_5N_2+{}^1/_2CH_4O$ |
|---|---|---|---|
| N | 9·0 | — | 8·9 |
| $CH_4O$ | — | 5·0 | 5·1 |

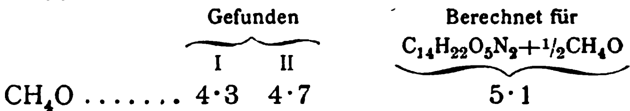
Der Gehalt an Kristallmethylalkohol wurde außerdem nach Analogie obiger Bestimmung des Äthylalkohols ermittelt.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *19*, 325 (1898).

I. 0·2940 *g* Substanz ergaben 0·0931 *g* Jodsilber.
II. 0·2286 *g* Substanz ergaben 0·0796 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:



| | Gefunden | | Berechnet für $C_{14}H_{22}O_5N_2 + \frac{1}{2}CH_4O$ |
|---|---|---|---|
| | I | II | |
| $CH_4O$ ....... | 4·3 | 4·7 | 5·1 |

Durch die Darstellung des Osazons aus Glukose und Äthylphenylhydrazin ist daher ein weiterer Beweis dafür erbracht worden, daß der von Neuberg[1] ausgesprochene Satz, sekundäre asymmetrische Hydrazine könnten nur mit Ketosen, nicht aber mit Aldosen unter Osazonbildung reagieren, vollkommen unrichtig ist.

---

[1] L. c.

# Über ein neues Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Pentosen

von

**Adolf Jolles** in Wien.

Aus dem chemisch-mikroskopischen Laboratorium von Dr. M. und Dr. A. Jolles in Wien.

**(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Dezember 1905.)**

In einer großen Anzahl von Vegetabilien sind pentoseliefernde Substanzen enthalten, deren Bestimmung in Textilstoffen, z. B. Jute, besonders aber bei Futtermitteln, wie Rübenschnitzeln, Stroh etc., von Wichtigkeit ist. Es sind daher bereits mehrfach Methoden zur Pentosenbestimmung ausgearbeitet worden, die alle darauf beruhen, daß die Pentosen durch Destillation mit Salzsäure in Furfurol übergehen, dessen Menge nach verschiedenen Verfahren bestimmt werden kann. Die übrigen in den Faserstoffen vorhandenen Kohlenhydrate liefern höchstens Spuren von Furfurol. Die quantitative Furfurolbestimmung geschieht durch Fällen mit Phenylhydrazin und Wägen des ausgefallenen Hydrazons[1] oder besser durch Fällung mit Phloroglucin.[2] Besonders letztere Methode ist von Tollens und seinen Schülern genau ausgearbeitet[3] und ist allgemein angenommen worden.

---

[1] Mann, Krüger und Tollens, Zeitschr. für angewandte Chemie, 1896, p. 33.

[2] Councler, Chemikerzeitung, 1904; Welbel und Zeisel, diese Sitzungsberichte, 1895, *104*, 335.

[3] Tollens, Kröber und Rimbach, Zeitschr. für angewandte Chemie. 1902, 477.

Immerhin sind bei der Berechnung der Resultate Korrekturen für die Löslichkeit des Kondensationsproduktes anzubringen, und das Trocknen und Wägen des Niederschlages ist etwas umständlich. Es ist daher erklärlich, daß auch eine Anzahl von titrimetrischen Methoden vorgeschlagen wurde, so die Titration mittels Phenylhydrazin (Indikator Anilinacetat[1] oder Fehling'sche Lösung[2]) oder Anwendung eines Überschusses an Phenylhydrazin[3] und gasvolumetrische Bestimmung desselben. Infolge der Unbeständigkeit der Phenylhydrazinlösungen und anderweitiger Nachteile haben diese Bestimmungsverfahren keine ausgedehnte Anwendung gefunden.

Die von Neuberg[4] vorgeschlagene Methode zur Isolierung der Arabinose sei hier bloß erwähnt, da sich die vorliegende Arbeit mit der Bestimmung der Gesamtpentosen beschäftigt.

Nachdem sich in den letzten Jahren eine Reihe von Arbeiten mit der Ausnützung der Pentosen im Organismus[5] und deren Nährwert beschäftigt hat, und ich für eine Untersuchung des Pentosengehaltes in Stoffwechselprodukten eine größere Anzahl von Pentosenbestimmungen durchzuführen hatte, habe ich eine titrimetrische Pentosenbestimmung ausgearbeitet. Es gelang dies durch eine zweckentsprechende Modifikation der Methode zur Aldehydbestimmung von Ripper.[6] Nach diesem Verfahren wird die Aldehydlösung mit einem Überschuß von titriertem Natriumbisulfit versetzt, je ein Molekül Aldehyd verbindet sich mit einem Molekül Bisulfit und der Überschuß wird mit Jodlösung zurücktitriert. Bei den Versuchen, dieses Verfahren auf Furfurol anzuwenden, ergab sich, daß die Abwesenheit von Säure und von größeren Salzmengen erforderlich sei, so daß die Tollens'sche Vorschrift zur Destillation mit Salzsäure wesentlich abgeändert werden mußte.

---

1 A. Günther, G. de Chalmot und B. Tollens, Berichte, 1891, 3575.

2 Stone, Berichte, 1891, 3019.

3 Grégoire und Carpiane, Bull. Assoc., 1898, 43.

4 Zeitschr. für physiologische Chemie, Bd. XXXV, p. 31.

5 Z. B. Rudno-Rudziński, Zeitschr. für physiologische Chemie, *40*, 317.

6 Monatshefte für Chemie, *21*, 1879.

**Titration mit reinem Furfurol.**

Abgewogene Mengen von mehrfach destilliertem Furfurol vom richtigen Siedepunkt wurden mit destilliertem Wasser auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt. Von der so hergestellten Furfurollösung wurden bestimmte Quantitäten entnommen, mit 10 bis 20 *cm*³ der Bisulfitlösung versetzt, mit zirka 50 *cm*³ destilliertem Wasser verdünnt, eine halbe Stunde stehen gelassen und mit Jodlösung unter Anwendung von Stärke als Indikator zurücktitriert. Die Reaktion erfolgt nach der Gleichung

$$C_4H_3OCHO + NaHSO_3 = C_4H_3OCH\left\langle\begin{matrix} OH \\ SO_3Na \end{matrix}\right.$$

Es verbraucht somit ein Molekül Aldehyd ein Molekül Bisulfit.

Zur Titration benötigt man folgende Lösungen:

I. eine Bisulfitlösung, annähernd $^1/_5$- oder $^1/_{10}$normal, d. h. die Lösung soll im Liter zirka 12 oder 6 *g* $KHSO_3$ enthalten,

II. eine Jodlösung, $^n/_{10}$ oder $^n/_{20}$,

III. eine Thiosulfatlösung zum Zurücktitrieren, $^n/_{10}$ oder $^n/_{20}$,

IV. eine Stärkelösung.

Anmerkung: Die Thiosulfatlösung ist nur notwendig, wenn man über den Endpunkt hinaus Jod zugefügt hat.

Beispiel: 0·8932 *g* reines Furfurol (Siedepunkt 160°) wurden unter Zusatz von 50 *cm*³ reinstem Alkohol mit destilliertem Wasser auf 250 *cm*³ aufgefüllt. 10 *cm*³ der Lösung = 0·03572 *g* Furfurol wurden mit 20 *cm*³ der Bisulfitlösung = 1·028 *cm*³ Normalbisulfitlösung versetzt. Nach halbstündigem Stehen waren zur Zurücktitration 5·64 *cm* Jodlösung = 0·282 *cm*³ Normallösung erforderlich.

Selbstverständlich ist der Thiosulfatverbrauch in Abzug zu bringen.

Die 10 *cm*³ Furfurol entsprechen somit 0·746 *cm*³ Normaljodlösung. Da ein Molekül Furfurol zwei Molekülen Jod ent-

spricht, so entsprechen die $10\,cm^3$ Furfurol $0\cdot746 \times \frac{M}{2}$ ($M$ = Molekulargewicht des Furfurols) $= \frac{0\cdot746 \times 96\cdot04}{2} = 0\cdot746 \times 48\cdot02\,mg = 35\cdot82\,mg$. Tatsächlich enthalten $10\,cm^3$ Furfurol $35\cdot72\,mg$. Die Differenz beträgt somit in Prozenten 0·27. Ich lasse weitere Resultate tabellarisch folgen:

| Laufende Nummer | Angewendetes Furfurol in Milligramm | Bisulfit, umgerechnet auf Normallösung | Jod, umgerechnet auf Normallösung | Furfurol gefunden in Milligramm | Furfurol gefunden in Prozenten |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 35·72 | 1·028 | 0·280 | 35·91 | 100·53 |
| 2 | 29·83 | 0·9925 | 0·3711 | 29·84 | 100·03 |
| 3 | 42·16 | 1·0755 | 0·2005 | 42·01 | 99·66 |
| 4 | 40·71 | 1·0755 | 0·2281 | 40·69 | 99·92 |
| 5 | 51·70 | 1·6132 | 0·5374 | 51·65 | 99·90 |
| 6 | 60·22 | 1·6132 | 0·3551 | 60·41 | 100·31 |
| 7 | 71·12 | 1·6205 | 0·1455 | 70·84 | 99·62 |
| 8 | 73·23 | 1·6205 | 0·1032 | 72·86 | 99·4 |

Aus obigen Resultaten geht hervor, daß die Bestimmung des Furfurols nach dieser Methode mit befriedigender Genauigkeit ausgeführt werden kann. Es war nunmehr zu untersuchen, ob sich diese Methode auch jenen Verhältnissen anpassen läßt, wie sie bei der Pentosebestimmung vorliegen. Da hiebei die Pentose mit Salzsäure destilliert wird und große Mengen von Salzsäure ins Destillat übergehen, war zu prüfen, wie in Gegenwart von Säure die Titration auszuführen sei. Schon bei den ersten Versuchen zeigte sich, daß in sauerer Lösung die Reaktion nicht quantitativ verläuft. Es war also notwendig, die Säure vor der Titration unter Kühlung zu neutralisieren. In neutraler Lösung ergeben sich gute Resultate; es zeigte sich dann weiterhin, daß ein sehr geringer Säureüberschuß, nämlich drei Tropfen $^{n}/_{2}$ HCl, ohne Einfluß auf das Resultat sind. Hieraus ergab sich zunächst, daß vor der Titration die salzsäurehaltigen

Destillate annähernd vollständig neutralisiert werden müssen. Es war also zu untersuchen, ob die hiebei entstehenden Salze auf die Reaktion des Furfurols mit dem Bisulfit von Einfluß seien; es zeigte sich, daß die großen Salzmengen, wie sie durch Neutralisation eines nach der Tollens'schen Methode erhaltenen Destillates resultieren, bei der Titration bedeutende Fehler hervorrufen, und es ergab sich somit die Notwendigkeit, die Salzmengen möglichst zu reduzieren. Dies konnte nur dadurch geschehen, daß bei der Destillation möglichst wenig Salzsäure übergetrieben wurde. Nach einer großen Reihe von Versuchen ist es gelungen, ein diesen Anforderungen entsprechendes Verfahren zur Überführung der Pentosen in Furfurol auszuarbeiten. Das Verfahren besteht darin, das Furfurol nicht mit Salzsäure überzutreiben, sondern zur Überführung der Pentose in Furfurol eine ausreichende Salzsäuremenge zu verwenden und das Übertreiben des Furfurols durch Einleiten von Wasserdampf zu bewerkstelligen. Nachdem bei dieser Art der Destillation die Salzsäure nur wenig konzentriert wird und auch nicht so viel HCl nachgefüllt wird, daß im weiteren Verlaufe der Destillation eine hochkonzentrierte Säure entsteht, bleiben die übergehenden Säuremengen relativ gering, so daß sie die Titration nicht beeinträchtigen. Die genauen Konzentrationsangaben sowie die Art der Destillation sind aus dem nachfolgend beschriebenen Beispiele ersichtlich. Bei dieser Art der Destillation zeigte es sich, daß Anilinacetat nicht die nötige Empfindlichkeit besitzt, indem in den meisten Fällen, nachdem die Anilinacetatprobe vollkommen negativ ausgefallen war, bei der darauf folgenden Destillation mit Bial'schem Reagens[1] noch positive Befunde zu verzeichnen waren. Nachdem infolge der geringeren HCl-Destillation die Furfurolabspaltung langsamer verläuft, zumal gegen Schluß sehr verdünnte Furfurollösungen übergehen, darf man bei den erheblichen Flüssigkeitsmengen auch auf diese letzten Quantitäten nicht verzichten und muß deswegen den empfindlichsten Indikator wählen.

---

[1] 1 *gr* Orcin wird in 500 $cm^3$ konzentrierter HCl gelöst; hiezu werden 20 bis 30 Tropfen 10prozentige Eisenchloridlösung zugesetzt.



**Beschreibung des Verfahrens.**

0·2 bis 1 *g* Pentose oder die entsprechende Menge Substanz werden in einem Rundkolben I (zirka $1^1/_2$ *l* Inhalt) mit 200 $cm^3$ (1·06 Dichte) versetzt. In einem zweiten Rundkolben II von derselben Größe werden zirka 900 $cm^3$ destilliertes Wasser zum Sieden erhitzt. Die Dämpfe werden durch ein Glasrohr bis zum Boden des Kolbens I geleitet; durch die zweite Bohrung des Gummistopfens von I führt ein gebogenes Glasrohr zu einem absteigenden Liebig'schen Kühler. Als Vorlage dienen vorteilhaft geeichte Meßkolben von 1000 $cm^3$ aufwärts. Mit dieser Vorrichtung kann man das durch Zersetzung der Pentosen entstehende Furfurol mit Wasserdämpfen vollständig übertreiben. Die Destillation ist so zu leiten, daß während der Zeit, in der aus Kolben II 700 bis 800 $cm^3$ Wasser übergetrieben werden, das Volumen in Kolben I nicht unter zirka 100 $cm^3$ sinkt. Durch Regulierung der Brenner ist dieses Destillationstempo leicht einzuhalten. Man läßt hierauf abkühlen, fügt zu Kolben I 50 $cm^3$ HCl (1·06 Dichte) und zu Kolben II zirka 800 $cm^3$ destilliertes Wasser und beginnt von neuem auf dieselbe Weise zu destillieren. Dieses Verfahren wird so lange fortgesetzt, bis 1 $cm^3$ des Destillates mit zirka 4 $cm^3$ Bial'schem Reagens[1] beim Kochen keine Spur einer Reaktion zeigt. Erfahrungsgemäß ist die Destillation bei den angegebenen Quantitäten bei 2000 bis 3000 $cm^3$ Destillat beendet. Verfügt man über kein so großes Meßgefäß, so wird das Destillat vermittels kleinerer Meßkolben in ein größeres ungradiertes Gefäß umgefüllt, die letzten Mengen Destillat inklusive Spülflüssigkeit auf halbe oder ganze Liter aufgefüllt, zum übrigen hinzugefügt und gut durchgemischt, damit man mittels einer Meßpipette einen aliquoten Teil entnehmen kann. Die Auffüllung der Meßgefäße muß bei 15° C. geschehen. Die gemessenen Mengen (100 $cm^3$) des Destillates werden unter Kühlung im Becherglase mit 20prozentiger Natronlauge und Methylorange als Indikator neutralisiert, zirka zwei Tropfen überschüssige Lauge hinzugefügt, hierauf mit $^n/_2$ HCl bis zur eintretenden Rosafärbung

[1] In zweifelhaften Fällen empfiehlt es sich, die Probe mit einem Leerversuch zu vergleichen.

titriert. Nach einigen Minuten Stehen tritt Umschlag in Gelb ein; es werden abermals zwei Tropfen $^n/_2$ HCl hinzugesetzt und einige Minuten stehen gelassen, es tritt wieder Umschlag in Gelb ein. Dieser Vorgang wiederholt sich vier- bis fünfmal, bis die Färbung bestehen bleibt. Man verdünnt mit zirka 200 *cm³* destilliertem Wasser, läßt hierauf die gemessene Menge Bisulfitlösung (mindestens 20 *cm³*) zufließen und mißt nach zweistündiger[1] Einwirkung das überschüssige Bisulfit mit Jodlösung zurück. Bei jeder Bestimmung ist der Titer der angewendeten Bisulfitlösung mit derselben Jodlösung festzustellen, mit der die Rücktitration erfolgt. Sowohl die Titration als die Titerstellung erfolgt in Stöpselflaschen, wobei auch bei der Titerstellung die Bisulfitlösung verdünnt und zwei Stunden stehen gelassen wird, um der Veränderlichkeit des Bisulfits Rechnung zu tragen. Die Büretten sollen in $^1/_{20}$ *cm³* geteilt sein. Die Ablesung an den in $^1/_{20}$ *cm³* geteilten Büretten geschieht vorteilhaft mittels Schwimmers oder Lupe.

Berechnung. Da ein Molekül Pentose ein Molekül Furfurol liefert, somit einem Molekül Bisulfit oder zwei Atomen Jod entspricht, so ist die verwendete Bisulfitmenge auf Kubikzentimeter Normallösung umzurechnen. Je 1 *cm³* Normalbisulfit entspricht 75·05 *mg* Pentose.[2] Bei der Berechnung ist natürlich zu berücksichtigen, daß man die Titration in einem aliquoten Teile des Destillates durchgeführt hat.

Beispiel:
Angewendet: 0·7269 *g* Arabinose.

I. Kolben: Substanz + 200 *cm³* Salzsäure,
II. « 900 *cm³* destilliertes Wasser.

900 *cm³* abdestilliert, Reaktion mit Bial'schem Reagens positiv.

Inhalt des Kolbens I: zirka 100 *cm³*
« « « II: « 100 «

---

[1] Bei Einwirkung von Bisulfit auf wässerig-alkoholische Furfurollösungen genügt eine Reaktionszeit von einer halben Stunde. Bei Gegenwart von Salzen ist die Dauer der Reaktion mit $1^1/_2$ bis 2 Stunden anzunehmen.

[2] Halbem Molekulargewicht der Pentose.

In den Kolben I werden zirka 50 $cm^3$ HCl nachgefüllt. In den Kolben II werden zirka 800 $cm^3$ destilliertes Wasser nachgefüllt.

Es wurden abdestilliert zirka 850 $cm^3$. Rückstand im Kolben I und II je zirka 100 $cm^3$.

Probe mit Bial — positiv:

Kolben I: 50 $cm^3$ HCl nachgefüllt,

» II: zirka 800 $cm^3$ destilliertes Wasser nachgefüllt.

Nach je 100 $cm^3$ Destillat wurden Bial-Reaktionen gemacht; sobald 400 $cm^3$ abdestilliert waren, fiel Bial'sche Probe negativ aus, es wurden noch 100 $cm^3$ abdestilliert, die Destillate vereinigt und bei 15° C. auf 2500 $cm^3$ aufgefüllt. Zur Titration wurden 100 $cm^3$ verwendet, welche zur Neutralisation zirka 6 $cm^3$ 20prozentige Natronlauge erforderten. 20 $cm^3$ Bisulfit entsprachen 22·91 $cm^3$ $^n/_{20}$ Jodlösung. Zu den 100 $cm^3$ Destillat wurden 20 $cm^3$ Bisulfit hinzugefügt, nach zweistündigem Stehen waren zur Rücktitration 15·18 $cm^3$ $^n/_{20}$ Jodlösung erforderlich.[1] 100 $cm^3$ Destillat entsprechen also 7·73 $cm^3$ $^n/_{20}$ Jodlösung $=$ 0·3865 $cm^3$ Normaljodlösung, 2500 $cm^3$ somit $=$ 9·6625 $cm^3$ Normaljodlösung.

Pentose $=$ 9·6625 $\times$ 75·05 $=$ 725·2 $mg$ $=$ 0·7252 $g$ Pentose.

Angewendet 0·7269 $g$ Pentose, somit Fehler in Prozenten 0·2.

Nach dieser Methode wurden eine große Anzahl Bestimmungen ausgeführt, von denen einige angeführt seien:

| Laufende Nummer | Angewendete Arabinose in Gramm | Kubikzentimeter gebundenes Normalbisulfit | Gefunden Arabinose in Gramm | Differenz in Prozenten |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 0·8225 | 10·86 | 0·8152 | — 0·9 |
| 2 | 0·7716 | 10·24 | 0·7685 | — 0·4 |
| 3 | 0·8067 | 10·61 | 0·7964 | — 1·3 |
| 4 | 0·4014 | 5·325 | 0·3997 | — 0·4 |
| 5 | 0·3931 | 5·207 | 0·3908 | — 0·6 |
| 6 | 0·4386 | 5·86 | 0·4399 | + 0·3 |
| 7 | 0·2329 | 3·09 | 0·2320 | — 0·4 |
| 8 | 0·2592 | 3·48 | 0·2612 | + 0·8 |

[1] Es wurden in der Regel zwei Bestimmungen gemacht und aus diesen das Mittel gezogen.

Zur Ausführung dieser Methode, insbesonders im Vergleich zu den bisher üblichen Verfahren sind folgende Bemerkungen zu machen. Die Titration des Furfurols gelingt nur, wenn die Lösung neutral oder ganz schwach sauer ist, sonst werden ungenaue Resultate erhalten. Unter den angegebenen Bedingungen darf höchstens ein Überschuß von drei Tropfen $^n/_2$ HCl vorhanden sein. Auch in Gegenwart großer Mengen von Salzen ist die Titration fehlerhaft, es muß daher die beschriebene Destillationsmethode eingehalten werden, bei der nur wenig Salzsäure übergeht. Es wurde versucht, diese Menge noch weiter zu reduzieren, indem Arabinose mit Salzsäure am Rückflußkühler gekocht wurde, um dann das gebildete Furfurol mit Wasserdampf überzutreiben. Es trat jedoch hiebei eine starke Zersetzung ein; die Resultate waren dermaßen ungünstig, daß daraus hervorging, daß mit der Bildung des Furfurols gleichzeitig die Destillation erfolgen müsse. Ebensowenig gelang es, durch Ersatz der Salzsäure durch weniger flüchtige Säuren, wie $H_2SO_4$ und $H_3PO_4$, ein brauchbares Destillationsverfahren zu erhalten.

Bei der Destillation ist es wesentlich, den Inhalt des Kolbens, in dem sich die Pentose mit der Salzsäure befindet, nicht zu stark eindampfen zu lassen, da sonst viel Salzsäure übergeht.

Dieses Verfahren ist in genau derselben Weise für Xylose anwendbar. Es seien daher nur die Resultate tabellarisch angeführt:

| Laufende Nummer | Angewendete Xylose in Gramm | Kubikzentimeter gebundenes Normalbisulfit | Gefunden Xylose in Gramm | Fehler in Prozenten |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 0·7251 | 9·729 | 0·7302 | — 0·7 |
| 2 | 1·0199 | 13·796 | 1·0354 | — 1·5 |
| 3 | 1·4079 | 18·929 | 1·4206 | — 0·9 |
| 4 | 1·0850 | 14·414 | 1·0818 | + 0·3 |
| 5 | 0·8056 | 10·799 | 0·8105 | — 0·6 |
| 6 | 0·6284 | 8·357 | 0·6272 | + 0·2 |
| 7 | 0·6101 | 8·145 | 0·6113 | — 0·2 |
| 8 | 0·4988 | 6·673 | 0·5008 | — 0·4 |

Bei der Anwendung der Methode auf Naturprodukte sind eventuell vorhandene ätherische Öle, Aldehyde etc. durch Extraktion mit Alkohol und Äther zu entfernen.

Dies bezieht sich z. B. auf Rückstände der Ölfabrikation. Wünscht man die erhaltene Furfurolmenge nicht auf Pentosen, sondern auf Pentosane zu beziehen, so ist das Molekulargewicht der Pentosen um ein Molekül $H_2O = 18$ zu verringern. Die bezügliche Formel ergibt sich ohneweiters.

---

# Über binäre Lösungsgleichgewichte zwischen Phenolen und Amiden

(I. Mitteilung)

von

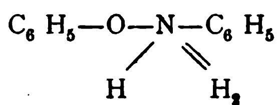
**R. Kremann.**

**Aus dem chemischen Institute der Universität Graz.**

(Mit 8 Textfiguren.)

**(Vorgelegt in der Sitzung vom 21. Dezember 1905.)**

Schreinemakers[1] hatte die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Phenol und Anilin studiert und gefunden, daß diese beiden Stoffe miteinander in äquimolekularem Verhältnis zu einer Verbindung zusammentreten. Zur Erklärung der Bildung derartiger Molekularverbindungen, die sich aus zwei aromatischen Komponenten zusammensetzen, nach der Valenzlehre, nehmen wir, wie bei den Verbindungen von Polynitrobenzolen und Naphtalin, oder der Verbindung Anthracen-Pikrinsäure, Lösung von doppelter Bindung an. Für die Verbindung Anilin-Phenol ist es nicht nötig, zu dieser Erklärung zu greifen. Die Existenzfähigkeit einer solchen Verbindung läßt sich nach der Valenztheorie ganz einfach damit erklären, daß der Stickstoff der Amidogruppe fünfwertig wird, so daß der genannten Verbindung etwa folgende Konstitutionsformel zukommt:




Es war nun von einem gewissen Interesse zu sehen, ob die Bildung solcher Molekularverbindungen eine allgemeine Eigenschaft von Phenolen und Amiden ist.

---

[1] Zeitschr. für physik. Chemie, *29,* 581 (1899).

Zur Entscheidung dieser Frage wurden Erstarrungskurven nach bekannter Methode aufgenommen zwischen Anilin und den verschiedenen Kresolen einerseits, Phenol und *p*- und *o*-Toluidin, *m*-Xylidin, β-Naphtylamin andrerseits. Es ergab sich nun, daß sowohl Anilin mit allen drei höheren Homologen des Phenols, als auch Phenol mit den höheren Homologen des Anilins in äquimolekularem Verhältnis zu Verbindungen zusammentreten.

Bei der Aufnahme der Schmelzkurve von wechselnden Gemengen von Dimethylanilin, das gleichfalls in den Kreis der Untersuchungen gezogen wurde, konnte leider kein vollständiges Diagramm gegeben werden. Nach Zusatz einer gewissen Menge Dimethylanilin zu Phenol, und ebenso nach Zusatz einer gewissen Menge Phenol zu Dimethylanilin trat keine Erstarrung mehr ein.

Der Umstand, daß sowohl Kristallkeime von Phenol als auch solche von Dimethylanilin auf den Schmelzfluß unwirksam waren, deuten darauf hin, daß sich hier im Gleichgewichtszustande eine neue feste Phase ausscheiden sollte, eben Kristalle einer Verbindung von Dimethylanilin und Phenol, auf deren unterkühlten Schmelzfluß die Keime der Komponenten, Phenol und Dimethylanilin, nicht wirksam sind. Jedenfalls wird es von Interesse sein, durch Anwendung anderer Methoden die Existenz einer solchen Verbindung Phenol-Dimethylanilin festzustellen.

Doch erscheint mir auf Grund des vorliegenden Tatsachenmaterials der Schluß nicht unerlaubt, daß es eine allgemeine Eigenschaft der Phenole zu sein scheint, mit Amiden additionelle Verbindungen zu liefern, ähnlich wie ganz allgemein Amide mit Nitrosodimethylanilin zu additionellen Verbindungen zusammenzutreten scheinen.[1]

Zu untersuchen wird im weiteren sein, ob diese Additionsfähigkeit gewahrt bleibt, wenn statt oder neben der $CH_3$-Gruppe andere Substituenten in den Benzolkern eintreten. Über die Abweichungen, welche in dieser Hinsicht beim Eintritt der Nitrogruppe eintreten, werde ich demnächst gemeinsam mit Herrn Rodinis berichten.

---

[1] R. Kremann, Monatshefte für Chemie, *25*, 1904.

## Experimenteller Teil.

Die Aufnahme der im folgenden mitgeteilten Schmelzdiagramme erfolgte in der bekannten bereits öfters von mir mitgeteilten Weise. Die von Kahlbaum bezogenen Präparate wurden in üblicher Weise teils durch fraktionierte Destillation, teils durch Umkristallisieren gereinigt. Die Temperaturmessung geschah teils mit einem in ganze Grade geteilten Thermometer, teils mittels eines Thermoelementes und Spiegelgalvanometers, besonders da, wo tiefe Erstarrungstemperaturen beobachtet wurden, die durch Kühlung mittels eines Gemisches von Äther und fester Kohlensäure erreicht wurden. Die Ausschläge des Spiegelgalvanometers, die in der vierten Spalte der im folgenden mitgeteilten Tabellen eingetragen sind, wurden durch Division durch 2·4 auf Celsiusgrade umgerechnet, da einer Temperaturerhöhung von 0° auf 100°, durch Einbringen des Thermoelementes aus schmelzendem Eis in siedendes Wasser, ein Galvanometerausschlag von 240 Teilstrichen entsprach.

### *a)* Lösungsgleichgewicht zwischen *o*-Kresol und Anilin.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt und in nebenstehendem Diagramm anschaulich dargestellt.

Wie zu sehen ist, liefert *o*-Kresol mit Anilin eine Verbindung in äquimolekularem Verhältnis, vom Schmelzpunkt 8·3° C. Dementsprechend erhalten wir zwei eutektische Punkte, einerseits zwischen *o*-Kresol und der Verbindung, bei einer Zusammensetzung von 31 Molekülprozenten Anilin und 69 Molekülprozenten *o*-Kresol von einem Schmelzpunkt von 0°, zwischen Anilin und der Verbindung andrerseits, bei einer Zusammensetzung von 83 Molekülprozenten Anilin und 17 Molekülprozenten *o*-Kresol von einem Schmelzpunkt von —20°.

Der Umstand, daß die Verbindung in der Schmelze teilweise in ihre Komponenten gespalten ist, wie aus der Abflachung des Maximums der Schmelzkurve ersichtlich ist, soll

## Tabelle 1.

## Lösungsgleichgewicht zwischen Anilin und *o*-Kresol.

### *a)* Zusatz von *o*-Kresol zu Anilin.

Menge Anilin: 8·90 *g*.

| Zusatz von *o*-Kresol | Gewichts-prozente Anilin | Molekül-prozente Anilin | Galvano-meter ausschlag | Schmelz-punkt |
|---|---|---|---|---|
| 0·00 | 100·0 | 100·0 | — 16 | — 6·8 |
| 0·51 | 94·6 | 95·3 | — 23 | — 9·8 |
| 1·15 | 88·6 | 90·0 | — 30 | — 12·5 |
| 2·29 | 79·5 | 81·8 | — 40 | — 16·7 |
| 3·55 | 71·5 | 74·4 | — 17 | — 7·1 |
| 4·97 | 64·2 | 67·5 | + 3 | 1·3 |
| 6·81 | 56·6 | 60 3 | + 19 | 7·9 |
| 8·89 | 50·0 | 53·7 | + 20 | 8·3 |
| 11·97 | 42·6 | 46·3 | + 20 | 8·3 |

### *b)* Zusatz von Anilin zu *o*-Kresol.

Menge *o*-Kresol: 12·677 *g*.

| Zusatz von Anilin | Gewichts-prozente Anilin | Molekül-prozente Anilin | Galvano-meter-ausschlag | Schmelz-punkt |
|---|---|---|---|---|
| 0·00 | 0 0 | 0·0 | + 73 | 30·4 |
| 1·43 | 10·1 | 11·0 | + 53 | 22·1 |
| 2·95 | 18·8 | 21·7 | + 31 | 12·9 |
| 3·65 | 22·3 | 25·0 | + 20 | 8·3 |
| 4·77 | 27·3 | 30·4 | + 4 | 1·7 |
| 5·89 | 31·7 | 35·0 | + 10 | 4·2 |
| 7·17 | 36·1 | 39·6 | + 18 | 7·5 |
| 9·74 | 44·4 | 47·1 | + 20 | 8·3 |
| 13·16 | 50·9 | 54·6 | + 20 | 8·3 |

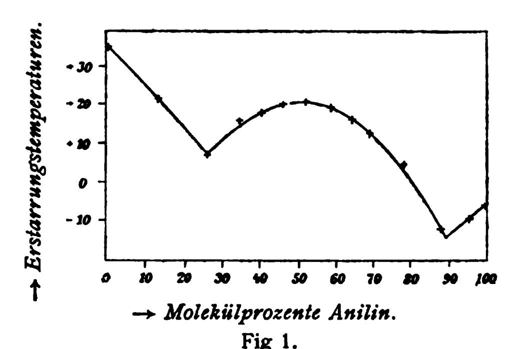



Fig 1.
Lösungsgleichgewicht zwischen Anilin und *o*-Kresol.

weder hier noch bei den übrigen Fällen besonders hervorgehoben werden, weil diese Erscheinung eine ganz allgemeine Eigenschaft der hier besprochenen Verbindungen ist.

### *b)* Lösungsgleichgewicht zwischen *p*-Kresol und Anilin.

Wie aus den im folgenden mitgeteilten Versuchsergebnissen und beistehendem Diagramm ersichtlich ist, gibt auch *p*-Kresol mit Anilin eine Verbindung in äquimolekularem Verhältnis von einem Schmelzpunkt von + 19·2° C. Von den

Tabelle 2.

**Lösungsgleichgewicht zwischen Anilin und *p*-Kresol.**

***a)* Zusatz von Anilin zu *p*-Kresol.**

Menge *p*-Kresol: 12·19 *g*.

| Zusatz von Anilin | Gewichtsprozente Anilin | Molekülprozente Anilin | Galvanometerausschlag | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|---|
| 0·00 | 0·0 | 0·0 | + 82·0 | 33·2 |
| 1·56 | 11·3 | 12·9 | + 50·0 | 20·8 |
| 3·63 | 23·0 | 25·7 | + 14·0 | 5·8 |
| 5·48 | 31·0 | 34·3 | + 35·0 | 14·6 |
| 6·98 | 36·4 | 39·9 | + 40·0 | 16·7 |
| 8·89 | 42·2 | 45·9 | + 45·0 | 18·8 |
| 11·02 | 47·5 | 51·2 | + 46·0 | 19·2 |
| 14·75 | 54·7 | 58·4 | + 44·0 | 18·3 |
| 19·73 | 61·8 | 65·3 | + 37·0 | 15·4 |

*b)* **Zusatz von *p*-Kresol zu Anilin.**

Menge Anilin: 11·06 *g*.

| Zusatz von *p*-Kresol | Gewichts-prozente Anilin | Molekül-prozente Anilin | Galvano-meter-ausschlag | Schmelz-punkt |
|---|---|---|---|---|
| 0·00 | 100·0 | 100.0 | — 16 | — 6·7 |
| 0·54 | 95·4 | 96·0 | — 24 | — 10·0 |
| 1·78 | 86·1 | 87·8 | — 34 | — 14·2 |
| 3·60 | 75·5 | 78·1 | + 9 | 3·7 |
| 5·75 | 65·8 | 69·1 | + 29 | 12·1 |
| 9·06 | 55·0 | 58·6 | + 44 | 18·3 |

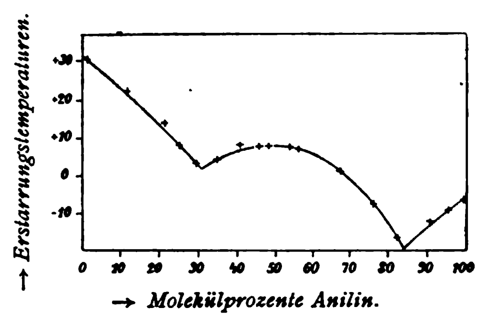



Fig. 2.

Lösungsgleichgewicht zwischen *p*-Kresol und Anilin.

beiden von der Theorie geforderten eutektischen Punkten liegt der eine zwischen *p*-Kresol und der Verbindung bei einer Zusammensetzung von 27 Molekülprozenten Anilin und 73 Molekülprozenten *p*-Kresol und hat einen Schmelzpunkt von 6° C. Der andere, zwischen der Verbindung und reinem Anilin, liegt bei 89 Molekülprozenten Anilin und 11 Molekülprozenten *p*-Kresol und hat einen Erstarrungspunkt von —16° C.

### *c)* Lösungsgleichgewicht zwischen *m*-Kresol und Anilin.

Wie *o*- und *p*-Kresol, so gibt auch *m*-Kresol mit Anilin eine Verbindung. Wie aus beistehender Tabelle und Diagramm zu ersehen ist, hat dieselbe einen Erstarrungspunkt von

— 14·6° C. Der eutektische Punkt zwischen der Verbindung und *m*-Kresol liegt bei einer Zusammensetzung von 30 Molekülprozenten Anilin und 70 Molekülprozenten *m*-Kresol und hat einen Erstarrungspunkt von — 30° C. Der zweite eutektische

Tabelle 3.

**Lösungsgleichgewicht zwischen Anilin und *m*-Kresol.**

***a)* Zusatz von *m*-Kresol zu Anilin.**

Menge Anilin: 6·84 *g*.

| Zusatz von *m*-Kresol | Gewichtsprozente Anilin | Molekülprozente Anilin | Galvanometerausschlag | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|---|
| 0·00 | 100·0 | 100·0 | — 16 | — 6·6 |
| 0·50 | 93·2 | 94·2 | — 24 | — 10·0 |
| 1·78 | 79·3 | 81·6 | — 55 | — 23·4 |
| 2·79 | 71·0 | 74·0 | — 64 | — 26·7 |
| 4·41 | 60·8 | 64·3 | — 45 | — 18·7 |
| 6·01 | 53·2 | 56·9 | — 35 | — 14·6 |
| 8·16 | 45·6 | 49·3 | — 35 | — 14·6 |
| 10·84 | 38·7 | 42·3 | — 39 | — 15·8 |
| 14·16 | 32·6 | 35·9 | — 57 | — 23·8 |
| 18·79 | 26·7 | 29·7 | — 72·5 | — 30·2 |

***b)* Zusatz von Anilin zu *m*-Kresol.**

Menge *m*-Kresol: 9·52 *g*.

| Zusatz von Anilin | Gewichtsprozente Anilin | Molekülprozente Anilin | Galvanometerausschlag | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|---|
| 0·00 | 0·0 | 0·0 | + 10 | 4·2 |
| 0·45 | 4·5 | 5·3 | + 0 | 0·0 |
| 0·75 | 7·3 | 8·5 | — 11 | — 4·6 |
| 1·79 | 15·8 | 17·7 | — 30 | — 12·5 |
| 2·64 | 21·7 | 24·3 | — 50 | 20·9 |

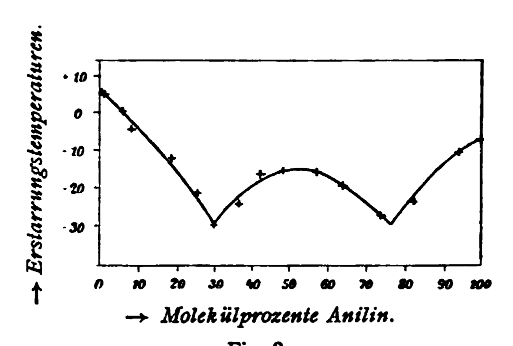



Fig. 3.

Lösungsgleichgewicht zwischen Anilin und *m*-Kresol.

Punkt zwischen der Verbindung und Anilin liegt bei einer Zusammensetzung von 77 Molekülprozenten Anilin und 23 Molekülprozenten *m*-Kresol und zeigt gleichfalls einen Erstarrungspunkt von — 30° C.

### *d)* Lösungsgleichgewicht zwischen Phenol und *p*-Toluidin.

Wie Anilin, so gibt auch *p*-Toluidin, wie schon in der Literatur angegeben, mit Phenol eine Verbindung vom Schmelz-

Tabelle 4.

**Lösungsgleichgewicht zwischen Phenol und *p*-Toluidin.**

***a)* Zusatz von *p*-Toluidin zu Phenol.**

Menge Phenol: 11·94 *g*.

| Zusatz von *p*-Toluidin | Gewichtsprozente Phenol | Molekülprozente Phenol | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|
| 0·00 | 100·0 | 100·0 | 41·0 |
| 0·65 | 94·8 | 95·2 | 38·0 |
| 1·48 | 89·0 | 90·0 | 32·0 |
| 2·77 | 81·1 | 83·1 | 24·0 |
| 4·40 | 73·1 | 75·6 | 9·0 |
| 6·79 | 63·8 | 66·8 | 22·0 |
| 8·38 | 58·8 | 61·9 | 26·0 |
| 10·52 | 53·2 | 56·5 | 28·5 |

*b)* **Zusatz von Phenol zu *p*-Toluidin.**

Menge *p*-Toluidin: 9·95 g.

| Zusatz von Phenol | Gewichtsprozente Phenol | Molekülprozente Phenol | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|
| 0·00 | 0·0 | 0·0 | 42·5 |
| 1·11 | 11·0 | 12·4 | 37·0 |
| 2·00 | 16·7 | 18·6 | 32·5 |
| 3·24 | 24·5 | 27·2 | 23·0 |
| 4·72 | 32·9 | 35·9 | 23·0 |
| 6·05 | 37·8 | 41·0 | 27·5 |
| 7·15 | 41·8 | 45·0 | 28·5 |
| 8·29 | 45·5 | 48·7 | 29·0 |
| 10·27 | 50·8 | 54·0 | 29·0 |
| 13·00 | 56·5 | 59·8 | 27·0 |

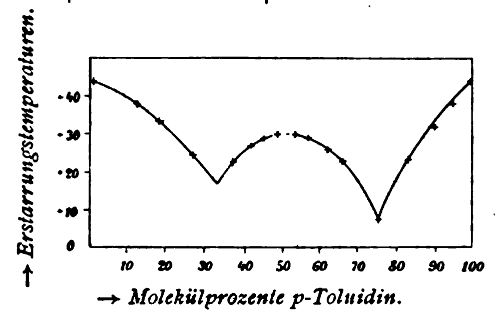



Fig. 4.

Lösungsgleichgewicht zwischen Phenol und *p*-Toluidin.

punkt 29° C. Ihre Gleichgewichtsverhältnisse mit ihren Komponenten sind der folgenden Tabelle zu entnehmen. — Die beiden von der Theorie geforderten eutektischen Punkte zwischen der Verbindung und Phenol einerseits, *p*-Toluidin andrerseits liegen bei einer Zusammensetzung von 32 Molekülprozenten *p*-Toluidin und 68 Molekülprozenten Phenol, beziehungsweise 75 Molekülprozenten *p*-Toluidin und 25 Molekülprozenten Phenol, von einem Schmelzpunkt von 17°, beziehungsweise 10° C.

### *e)* Lösungsgleichgewicht zwischen Phenol und *o*-Toluidin.

Gleich dem *p*-Toluidin liefert auch *o*-Toluidin mit Phenol eine Verbindung in äquimolekularem Verhältnis. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 34° C., wie aus umstehenden Versuchsergebnissen ersichtlich ist.

Von den beiden eutektischen Punkten konnte nur der eine festgelegt werden, und zwar der zwischen Phenol und der Verbindung. Er liegt bei einer Zusammensetzung von 19 Molekülprozenten *o*-Toluidin und 81 Molekülprozenten Phenol und hat einen Schmelzpunkt von + 10° C. Der eutektische Punkt zwischen der Verbindung und *o*-Toluidin war nicht zu

Tabelle 5.

**Lösungsgleichgewicht zwischen Phenol und *o*-Toluidin.**

***a)* Zusatz von *o*-Toluidin zu Phenol.**

*α*. Menge Phenol: 10·206 *g*.

| Zusatz von *o*-Toluidin | Gewichtsprozente Phenol | Molekülprozente Phenol | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|
| 0·000 | 100·0 | 100·0 | 41·0 |
| 1·048 | 92·8 | 93·7 | 35·0 |
| 1·924 | 84·2 | 85·8 | 32·0 |
| 3·249 | 75·9 | 78·2 | 17·5 |
| 7·136 | 58·9 | 62·0 | 32·0 |
| 8·914 | 53·4 | 56·7 | 33·5 |
| 11·386 | 47·2 | 50·5 | 34·0 |
| *β*. Menge Phenol: 2·465 *g*. | | | |
| 7·970 | 23·6 | 26·0 | 23·0 |
| 12·628 | 16·7 | 18·6 | 11·0 |
| 18·663 | 11·7 | 13·1 | 0·0 |
| 28·242 | 8·0 | 9·0 | — 15·0 |

*b)* **Zusatz von Phenol zu *p*-Toluidin.**

Menge *o*-Toluidin: 9·268 *g*.

| Zusatz von Phenol | Gewichtsprozente Phenol | Molekülprozente Phenol | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|
| 0·000 | 0·0 | 0·0 | kein Er- |
| 1·400 | 13·1 | 14·5 | starren |
| 2·861 | 23·6 | 26·0 | 23·0 |
| 3·900 | 29·6 | 31·6 | 28·0 |
| 5·259 | 33·8 | 36·8 | 32·0 |
| 7·028 | 43·1 | 46·4 | 34·0 |
| 9·249 | 49·9 | 53·1 | 34·0 |
| 12·484 | 57·4 | 60·5 | 33·0 |
| 19·402 | 67·6 | 70·5 | 26·5 |

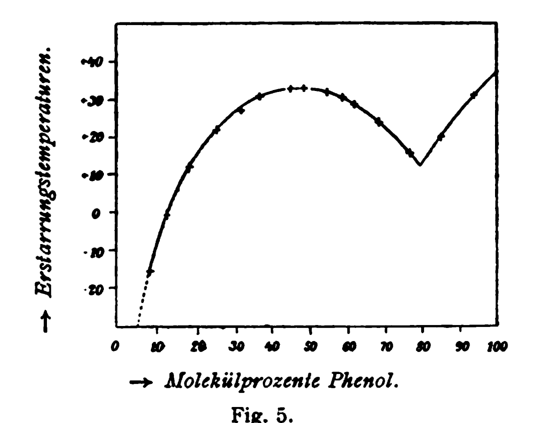



Fig. 5.

Lösungsgleichgewicht zwischen Phenol und *o*-Toluidin.

ermitteln, da der Erstarrungspunkt reinen *o*-Toluidins nicht beobachtet werden konnte. Erstarrung einer Zusammensetzung von 9 Molekülprozenten Phenol und 91 Molekülprozenten *o*-Toluidin trat bei — 15° C. ein. Bei dieser Zusammensetzung befinden wir uns aber bereits auf einem der Verbindung *o*-Toluidin-Phenol angehörigen Teil der Schmelzkurve.

### *f)* Lösungsgleichgewicht zwischen Phenol und *m*-Xylidin.

Als Repräsentant der höheren Homologen des Anilins wurde das leicht zugängliche *m*-Xylidin gewählt. Auch dieses gibt, wie aus umstehenden Versuchsresultaten ersichtlich ist, mit Phenol eine Verbindung in äquimolekularem Verhältnis.

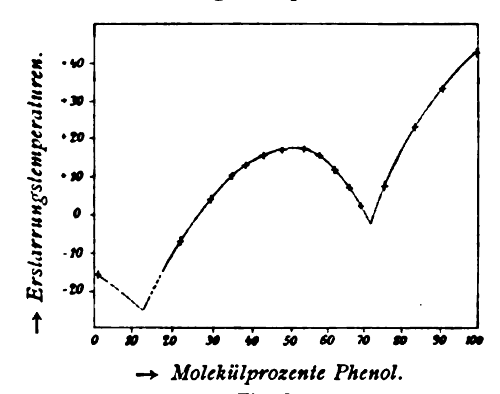



Fig. 6.

Lösungsgleichgewicht zwischen *m*-Xylidin und Phenol.

## Tabelle 6.

### Lösungsgleichgewicht zwischen Phenol und *m*-Xylidin.

*a)* **Zusatz von *m*-Xylidin zu Phenol.**

Menge Phenol: 10·849 *g*.

| Zusatz von *m*-Xylidin | Gewichtsprozente Phenol | Molekülprozente Phenol | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|
| 0·000 | 100·0 | 100·0 | 41·0 |
| 1·509 | 87·8 | 90·3 | 33·0 |
| 2·614 | 80·6 | 84·3 | 25·0 |
| 4·554 | 70·4 | 75·4 | 8·0 |
| 6·171 | 63·8 | 69·4 | 2·0 |
| 7·209 | 60·1 | 66·0 | 7·0 |
| 8·597 | 55·8 | 61·9 | 10·5 |
| 10·058 | 51·9 | 58·1 | 14·5 |
| 12·037 | 47·4 | 54·0 | 16·0 |
| 15·066 | 41·9 | 48·1 | 16·0 |

*b)* **Zusatz von *m*-Xylidin zu Phenol.**

Menge Phenol: 4·839 *g*.

| Zusatz von Phenol | Gewichtsprozente Phenol | Molekülprozente Phenol | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|
| 5·675 | 46·0 | 52·3 | 16·0 |
| 6·658 | 42·1 | 48·4 | 16·0 |
| 8·052 | 37·6 | 43·6 | 14·5 |
| 9·656 | 33·4 | 39·3 | 13·0 |
| 11·296 | 30·0 | 35·6 | 10·0 |
| 14·422 | 25·1 | 30·2 | 5·0 |
| 22·130 | 17·1 | 22·0 | — 6·0 |

*c)* Reines *m*-Xylidin erstarrt bei — 16·6° (gleich einem Galvanometerausschlag von — 40 Teilstrichen). Bei Zusatz von geringeren Mengen Phenol trat keine Erstarrung mehr ein.

Diese Verbindung hat einen Schmelzpunkt von 16° C.

Auch hier konnte von den beiden eutektischen Punkten nur der zwischen Phenol und der Verbindung Phenol-*m*-Xylidin, bei einer Zusammensetzung von 72 Molekülprozenten Phenol und 28 Molekülprozenten *m*-Xylidin liegend, von einem Schmelzpunkt von —2° C. festgelegt werden. Der zweite eutektische Punkt zwischen der Verbindung und reinem *m*-Xylidin konnte nicht festgestellt werden, da zwar reines Xylidin zum Erstarren gebracht werden konnte, aber bei Zusatz von Phenol erst wieder bei einer Zusammensetzung der Schmelze von 22 Molekülprozenten Phenol und 78 Molekülprozenten *m*-Xylidin Erstarrung eintrat, also erst, wenn man sich bereits auf dem der Verbindung Phenol-*m*-Xylidin angehörigen Teil der Schmelzkurve befindet.

Extrapolatorisch läßt sich jedoch schätzen, daß dieser eutektische Punkt etwa bei einer Zusammensetzung von zirka 12 Molekülprozenten Phenol und 80 Molekülprozenten Anilin liegen und einen Erstarrungspunkt von rund 25° haben dürfte.

### *g)* Lösungsgleichgewicht zwischen Phenol und β-Naphtylamin.

Außer den Aminen des Benzols geben auch die des Naphthalins mit Phenol additionelle Verbindungen. So gibt das

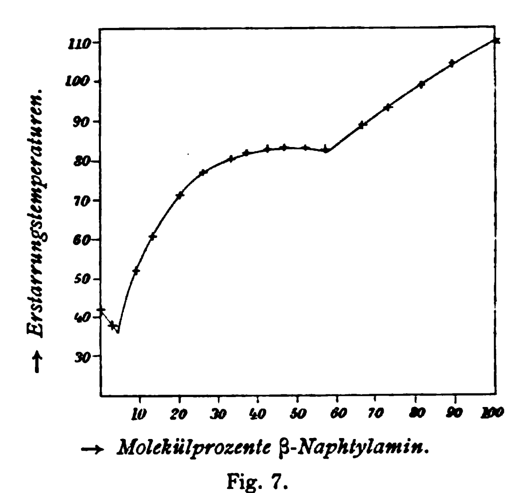



Fig. 7.

Lösungsgleichgewicht zwischen Phenol und β-Naphtylamin.

## Tabelle 7.

### Lösungsgleichgewicht zwischen Phenol und β-Naphtylamin.

*a)* **Zusatz von Phenol zu β-Naphtylamin.**

Menge β-Naphtylamin: 9·98 *g*.

| Zusatz von Phenol | Gewichtsprozente β-Naphtylamin | Molekülprozente β-Naphtylamin | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|
| 0·00 | 100·0 | 100·0 | 109·0 |
| 0·79 | 92·6 | 89·1 | 104·0 |
| 1·61 | 86·2 | 82·3 | 99·0 |
| 2·45 | 80·3 | 72·8 | 93·0 |
| 3·45 | 74·3 | 65·6 | 89·0 |
| 4·92 | 67·0 | 57·2 | 83·0 |
| 6·19 | 61·7 | 51·5 | 83·5 |
| 7·62 | 56·7 | 46·3 | 83·5 |
| 9·18 | 52·1 | 41·7 | 83·0 |
| 10·94 | 47·7 | 37·5 | 82·0 |
| 13·44 | 42·6 | 32·8 | 80·0 |

*b)* **Zusatz von β-Naphtylamin zu Phenol.**

Menge Phenol: 9·22 *g*.

| Zusatz von β-Naphtylamin | Gewichtsprozente β-Naphtylamin | Molekülprozente β-Naphtylamin | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|
| 0·00 | 0·0 | 0·0 | 40·5 |
| 0·44 | 4·6 | 3·1 | 37·5 |
| 1·34 | 12·7 | 8·7 | 51·0 |
| 2·38 | 20·5 | 14·5 | 66·0 |
| 3·50 | 27·5 | 20·0 | 71·5 |
| 4·93 | 34·9 | 26·0 | 76·5 |

als Vertreter dieser Amine gewählte β-Naphtylamin mit Phenol eine solche Verbindung, und zwar, wie aus dem Maximum des Schmelzdiagrammes zu ersehen ist, in äquimolekularem Verhältnis. Sie hat einen Schmelzpunkt von 83·5° C. und gibt mit β-Naphtylamin einen eutektischen Punkt von der Zusammensetzung von 58 Molekülprozenten β-Naphtylamin und 42 Molekülprozenten Phenol und vom Schmelzpunkt von 82·5° C., mit Phenol einen eutektischen Punkt von der Zusammensetzung von 4 Molekülprozenten β-Naphtylamin und 96 Molekülprozenten Phenol und vom Schmelzpunkt 35° C.

### *h)* Lösungsgleichgewicht zwischen Dimethylanilin und Phenol.

Von einem gewissen Interesse war es wegen der Art der Bindung der beiden Komponenten derartiger Molekularverbindungen, ob die Additionsfähigkeit zwischen Anilin und Phenol auch dann gewahrt bleibt, wenn die beiden Wasserstoffatome der Amidogruppe des Anilins durch die $CH_3$-Gruppe ersetzt würden.

Wie beigefügte Tabelle der Versuchsergebnisse und deren graphische Darstellung zeigen, war es nicht möglich, ein vollständiges Schmelzdiagramm wechselnder Gemenge dieser

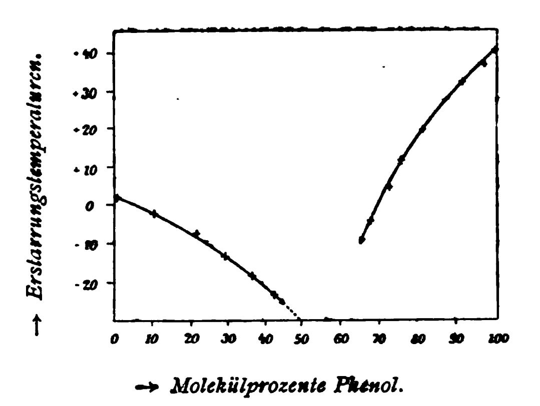



Fig. 8.

Lösungsgleichgewicht zwischen Dimethylanilin und Phenol.

## Tabelle 8.

### Lösungsgleichgewicht zwischen Phenol und Dimethylanilin.

***a) Zusatz von Phenol zu Dimethylanilin.***

Menge von Dimethylanilin: 11·14 *g*.

| Zusatz von Phenol | Gewichtsprozente Phenol | Molekülprozente Phenol | Galvanometerausschlag | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|---|
| 0·00 | 0·0 | 0·0 | + 3·5 | + 1·5 |
| 0·92 | 7·7 | 9·7 | — 5·5 | — 2·3 |
| 2·27 | 16·9 | 20·8 | — 17·5 | — 7·3 |
| 3·51 | 24·0 | 28·9 | — 30·0 | — 12·5 |
| 4·88 | 30·4 | 36·0 | — 42·5 | — 17·7 |
| 6·45 | 36·7 | 42·7 | — 57·0 | — 23·8 |
| 8·31 | 42·7 | 49·0 | — 78·0 | — 32·5 |
| 10·93 | 49·5 | 55·6 | — 150·0 | keine Erstarrung |

*b)* **Zusatz von Dimethylanilin zu Phenol.**

Menge Phenol: 7·00 *g*.

| Zusatz von Dimethylanilin | Gewichtsprozente Phenol | Molekülprozente Phenol | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|
| 0·00 | 100·0 | 100·0 | 41·0 |
| 0·27 | 96·2 | 97·5 | 38·0 |
| 0·77 | 90·2 | 92·2 | 33·5 |
| 2·16 | 76·5 | 80·6 | 19·0 |
| 2·77 | 71·6 | 76·4 | 13·0 |
| 3·45 | 67·0 | 72·3 | 5·0 |
| 4·36 | 61·6 | 67·4 | 5·5 |
| 5·38 | . | . | keine Erstarrung |

beiden Stoffe zu liefern und damit einwandfrei zu entscheiden, ob hier Bildung einer additionellen Verbindung eintritt. Der Umstand jedoch, daß auf weiteren Zusatz von Phenol zu einem Gemenge von 49 Molekülprozenten Phenol und 51 Molekülprozenten Dimethylanilin als auch beim Zusatz von weiteren Mengen Dimethylanilins zu einem Gemenge von 67 Molekülprozenten Phenol und 23 Molekülprozenten Dimethylanilin keine Erstarrung eintrat, selbst als die betreffenden Keime von Dimethylanilin und Phenol in den Schmelzfluß eingebracht wurden, läßt den Schluß zu, daß wir uns in dem genannten Intervall von zirka 50 Molekülprozenten und 67 Molekülprozenten Phenol auf einem Teil der Schmelzkurve befinden, in dem die Ausscheidung einer neuen festen Phase statt hat, wahrscheinlich einer äquimolekularen Verbindung von Phenol und Dimethylanilin, deren unterkühltem Schmelzfluß gegenüber sowohl Keime von Dimethylanilin als auch von Phenol unwirksam sind. Es wird die Aufgabe der weiteren Untersuchungen sein, mit Hilfe anderer Methoden die Existenz obgenannter vermuteter Verbindung einwandfrei zu erweisen.

---

# Über die Beständigkeitsgrenzen von Molekularverbindungen im festen Zustande und die Abweichungen bei denselben vom Kopp-Neumann'schen Gesetz

von

**R. Kremann und R. v. Hofmann.**

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Mit 1 Textfigur.)

**(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Dezember 1905.)**

Gelegentlich der Untersuchungen des einen von uns über den Dissoziationsgrad von sogenannten Molekularverbindungen im Schmelzfluß[1] hatte sich die Notwendigkeit herausgestellt, die spezifischen Wärmen einiger Molekularverbindungen im festen Zustande zu ermitteln. Dies geschah durch Ermittlung der Wärmemenge, die abgegeben wurde, wenn die betreffende, auf eine bestimmte höhere Temperatur gebrachte Verbindung durch Einbringen in ein mit Wasser von Zimmertemperatur gefülltes Kalorimeter abgekühlt wurde.

Hiebei stellte sich nun heraus, daß die so ermittelten Werte der spezifischen Wärme, wenn sie durch Abkühlung von Temperaturen, die nur wenig Grade unter dem Erstarrungspunkt der betreffenden molekularen Verbindung lagen, bestimmt wurden, bedeutend größere Werte ergaben, als sich nach dem Kopp-Neumann'schen Gesetz über das additive Verhalten der spezifischen Wärme fester Stoffe berechnet, und zwar sind diese Abweichungen umso größere, je näher die Abkühlungstemperatur dem Erstarrungspunkte lag.

Der Grund hievon liegt darin, daß nicht, wie bei den meisten chemischen Verbindungen, die Gesamtmenge des Stoffes

[1] Monatshefte für Chemie, *25*, 1904.

unterhalb des Erstarrungspunktes im festen Zustande sich befindet, sondern daß hier die meisten sogenannten molekularen Verbindungen, welche durch Zusammentreten zweier einheitlicher gut definierter chemischer Individuen sich unter neuerlicher Valenzbetätigung derselben bilden, unter ihrem Erstarrungspunkt teilweise geschmolzen sind.

Wie loc. cit. auseinandergesetzt wurde, besteht beim Erstarrungspunkt im Schmelzfluß ein Gleichgewicht zwischen der undissoziierten Verbindung und den beiden Komponenten dieser Verbindung. Dieses Gleichgewicht besteht, wiewohl zu Gunsten undissoziierter Verbindung verschoben, auch unter dem Erstarrungspunkt so weit zurecht, daß merkliche Mengen der einen oder beider Komponenten vorhanden sind, was in vielen Fällen der Grund eine Schmelzerscheinung wird.

In parenthesi sei bemerkt, daß dieses allmähliche Erweichen unter dem Erstarrungspunkte, d. h. dem Punkte beginnenden Erstarrens oder vollständigen Schmelzens, durchaus nicht als ein Kriterium von Molekularverbindungen gegenüber anderen eigentlichen chemischen Verbindungen, die sich ohneweiters nach der bisherigen Valenztheorie erklären lassen, anzusehen ist. Denn es besteht kein prinzipieller Unterschied zwischen beiden Klassen von Verbindungen, da sich ja bekanntlich alle Arten von Grenzübergängen finden lassen, zumal dieses allmähliche Erweichen unter dem Schmelzpunkte, wie wir es bei den von uns untersuchten Verbindungen oben beschrieben, sich bei Verbindungen findet, die zweifelsohne der Klasse eigentlicher chemischer Verbindungen einzurechnen sind, wie das beim Perchloräthan $C_2Cl_6$ der Fall ist.

Auch Pfaundler beobachtete bei einigen Stoffen knapp unterhalb des Erstarrungs- oder des Schmelzpunktes ein Erweichen, das sich nach obigem nicht als ein physikalisches Phänomen, sondern als chemische Dissoziationserscheinung erklären lassen dürfte.

Wie also schon eingangs erwähnt, erhält man bei der Abgabe der Wärmemenge von derartigen Verbindungen, die auf Temperaturen knapp unter dem Erstarrungspunkt erhitzt worden waren, bei der Abkühlung einen Überschuß über die Wärmemenge, der nach dem Kopp-Neumann'schen Gesetz abge-

geben werden sollte. Dieser Überschuß setzt sich zusammen aus der Schmelzwärme einer oder beider Einzelnkomponenten der Verbindung, der Dissoziationswärme und der Lösungswärme der Verbindung in einer, eventuell in beiden geschmolzenen Komponenten.

Die Hoffnung, daß die algebraische Summe dieser Überschüsse, die als Überschuß über die nach dem Kopp-Neumannschen berechneten Werte experimentell ermittelt wurde, direkt proportional sein würde dem Dissoziationsgrad erwähnter Verbindungen unter ihrem Erstarrungspunkte, was sich an der Gleichung der Reaktionsisochore hätte prüfen lassen, fand sich nicht bestätigt. Denn die verschiedenen früher erwähnten, den Überschuß der Wärmeabgabe über das Kopp-Neumannsche Gesetz bedingenden Faktoren machten sich bei den verschiedenen Faktoren im verschiedensten Maße bemerkbar. Unterhalb des Erstarrungspunktes machen sie sich in viel stärkerem Maße bemerkbar als näher bei der Abkühlungstemperatur.

Als bemerkenswertes Resultat ergab sich jedoch, daß man zu Werten der spezifischen Wärme kommt, die nur geringe, in der Fehlergrenze des Experimentes liegende Abweichungen vom Kopp-Neumann'schen Gesetze zeigen, wenn man von Temperaturen, die um Zimmertemperatur herum liegen, diese Verbindungen auf 0° oder wenige Grade darüber abkühlt. Man sieht daraus, daß bei diesen Temperaturen — in manchen Fällen tritt dies schon bei höheren Temperaturen ein — der Dissoziationsgrad praktisch Null wird. Wie aus der im experimentellen Teil gegebenen Zusammenstellung zu ersehen ist, wird dieses Nullwerden bei verschiedenen Typen von Molekularverbindungen in ganz verschiedenen Temperaturintervallen erreicht. So wird z. B. bei Dinitrotoluolnaphthalin etwa 5° unter dem Erstarrungspunkte, bei Phenol-*p*-Toluidin etwa 20° und bei Pikrinsäurephenol, wie sich extrapolatorisch schätzen läßt, etwa 80° unter dem Schmelzpunkt das Kopp-Neumann'sche Gesetz gültig oder der Dissoziationsgrad im festen Zustand wird in verschiedenen Temperaturintervallen unterhalb des Schmelzpunktes Null, was auf ganz bedeutende Unterschiede der Wärmetönungen bei Bildung derartiger Molekularverbindungen schließen läßt.

Über das Fortbestehen solcher Verbindungen im flüssigen Zustande sind Versuche im Gange, über die der eine von uns demnächst berichten wird.

## Experimenteller Teil.

Zu den Untersuchungen wurden als Beispiele verwendet nachstehende Verbindungen:

Phenol-*p*-Toluidin,
Phenol-Anilin,
Phenol-Pikrinsäure,
Dinitrophenol-Naphthalin,
Trinitrotoluol-Naphthalin,
Dinitrotoluol-Naphthalin

sowie, um auch ein anorganisches Beispiel beibringen zu können:

Chlorcalciumhexahydrat,

ein Hydrat, das sich analog den übrigen Verbindungen in seiner Schmelze löst.

Die Verbindungen wurden durch Zusammenschmelzen äquimolekularer Mengen der nach den üblichen chemischen Methoden (Umkristallisieren, Ausfrierenlassen) gereinigten Einzelnkomponenten hergestellt, das Chlorcalciumhexahydrat als Kahbaum'sches Präparat rein verwendet. Diese Verbindungen wurden nun in passende, 20 bis 30 *cm* fassende Glaszylinder von bekanntem Gewicht eingefüllt und diese zugeschmolzen. An dem Glaskörper war ein Bindfaden angekittet, um ihn aus dem Erhitzungsgefäße in das nebenstehende Kalorimeter ohne bedeutende Wärmeverluste einzubringen.

Um die betreffende Verbindung auf bestimmte Temperatur zu bringen, wurde der Glaskörper mit der Verbindung in einem Gefäß mehrere Stunden stehen gelassen, das gut isoliert durch Dämpfe von siedendem Benzol, Methylalkohol, Azeton, Schwefelkohlenstoff oder Äther auf bestimmter konstanter Temperatur erhalten wurde. Später, als es sich darum handelte, ganz bestimmte Temperaturen zu erzielen, bedienten wir uns eines Thermostaten. An dem Bindfaden wurde der Glaskörper rasch in das Kalorimeter gebracht.

Das Kalorimeter aus Messing hatte einen Fassungsraum von rund 500 *cm* und stand in bekannter Weise durch 1 *cm* breite Luftschichten in zwei weiteren Messinggefäßen. Das ganze System war in einem Holzbottich montiert, der entweder mit Wasser von gleicher Temperatur, wie sie das Kalorimeterwasser besaß, oder, wenn die Temperatur des Kalorimeterwassers nur wenig über 0° haben sollte, mit schmelzendem Eis gefüllt war. Diese Vorrichtung hatte den Zweck, den zu berücksichtigenden Einfluß der Vor- und Nachperiode, der, wenn er überhaupt zu berücksichtigen war, nach der bekannten Methode von Regnault-Pfaundler zur Korrektur der Anfangs- und Endtemperatur in Rechnung gezogen wurde, nach Möglichkeit einzuschränken.

Die Ermittlung der Temperaturerhöhung des Kalorimeters geschah mit einem Thermometer, das in $^1/_{20}$° geteilt war, also bequem die Ablesung von $^1/_{100}$° gestattete. Eine größere Genauigkeit war für die Methode der Untersuchung unnötig. Dort, wo dennoch die Temperaturerhöhung des Kalorimeters gering war, wurde die Empfindlichkeit des Apparates dadurch gesteigert, daß in das Kalorimeter eine Blechbüchse von bekanntem Wasserwert eingelassen wurde, die nur einen Fassungsraum von zirka 200 *cm* besaß, und in dieser als Kalorimeter benützt wurde. So konnte die Temperaturerhöhung ceteris paribus um mehr als das Doppelte gesteigert werden.

Um die Genauigkeit der Methode zu prüfen, wurde der Glaskörper in oben beschriebener Weise mit den Einzelnkomponenten genannter Verbindungen, d. s. Pikrinsäure, Naphthalin und Phenol, beschickt und nach angegebener Methode die spezifischen Wärmen bestimmt.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 verzeichnet und zeigen ganz vorzügliche Übereinstimmung der Theorie mit dem Experiment. (Siehe Tabelle 1, Seite 1224.)

In der ersten Spalte ist die erwärmte Wassermenge des Kalorimeters angegeben, die mit dem Wasserwert des Kalorimeters und des Thermometers sich zur Wärmekapazität $K$ des Systems summieren. In Spalte 3 ist die Anfangstemperatur des mit dem zu untersuchenden Stoffe gefüllten Glaskörpers $t_a$, in der vierten Spalte die des Kalorimeters verzeichnet. Die fünfte

Tabelle 1.

| Angewendeter Körper und dessen Menge | Erwärmte Wassermenge | Anfangstemperatur | | Mischungstemperatur $t_m$ | Spezifische Wärme | | Pro 1 *g* abgegebene Wärmemenge | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | des Körpers $t_a$ | des Kalorimeters $t_b$ | | gefunden | theoretisch | gefunden | berechnet | Differenz |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| Pikrinsäure: 31·9492 *g* | 392·74 | 64·30 | 11·48 | 12·98 | 0·266 | | 13·651 | 13·594 | 0·057 |
| Gewicht des Glaskörpers: 14·8224 *g* | 401·17 | 64·30 | 12·94 | 14·37 | 0·266 | 0·265 | 13·292 | 13·237 | 0·055 |
| | 377·80 | 75·10 | 14·63 | 16·43 | 0·270 | | 15·841 | 15·541 | 0·300 |
| Naphthalin: 24·3966 *g* | 416·94 | 75·40 | 13·78 | 15·25 | 0·281 | 0·284 | 16·90 | 17·08 | —0·18 |
| Gewicht des Glaskörpers: 16·7643 *g* | 411·69 | 63·70 | 14·65 | 15·85 | 0·286 | | 13·68 | 13·59 | 0·09 |
| Phenol: 24·2724 *g* | 422·56 | 34·70 | 4·35 | 5·12 | 0·313 | 0·304 | 9·259 | 8·99 | 0·27 |
| Gewicht des Glaskörpers: 16·9288 *g* | 379·96 | 34·50 | 4·93 | 5·76 | 0·311 | | 8·938 | 8·74 | 0·20 |

Spalte gibt die Mischungstemperatur $t_m$, die Temperatur des Kalorimeters nach dem Versuche. Alle diese Temperaturen sind unter Berücksichtigung eventueller Vor- und Nachperiode nach Regnault-Pfaundler korrigiert angegeben.

Unter Berücksichtigung des Gewichtes des Körpers aus Glas, dessen spezifische Wärme zu 0·2 Kal. angenommen wurde, berechneten wir die spezifische Wärme der Verbindungen $c$ nach der Formel:

$$c = \frac{K.(t_a - t_a)}{m\,(t_m - t_b)},$$

in der $m$ die Menge des erhitzten Körpers betrug.

In der fünften Spalte sind nun die aus den angegebenen Daten berechneten spezifischen Wärmen in *g cal.* angegeben, in der nächsten Spalte die nach dem Kopp-Neumann'schen Gesetz berechneten Werte, indem für $C = 1{\cdot}8$, $H = 2{\cdot}3$, $O = 4{\cdot}0$, und $N = 5{\cdot}0$ angenommen wurde.

Wie zu sehen, ist die Übereinstimmung ganz vorzüglich, die Unterschiede sind erst in der dritten Dezimale bemerkbar.

Um für die im weiteren mitgeteilten Versuchsresultate mit den erwähnten Verbindungen vergleichbare Werte zu haben, ist in den drei letzten Spalten die von 1 *g* bei Abkühlung von der Erhitzungstemperatur auf Kalorimetertemperatur abgegebene Wärmemenge, einmal wie sie sich aus dem Versuche ergibt, das andere Mal wie sie sich nach dem Kopp-Neumann'schen Gesetz berechnet, verzeichnet und daneben die Differenz zwischen beiden Werten. Wie zu sehen ist, übersteigt diese Differenz die Fehlergrenze der Versuche nur um ganz Unbedeutendes und sind im Vergleiche gegen die Überschüsse, wie sie bei den untersuchten Verbindungen, bei Abkühlung von unterhalb dem Erstarrungspunkt gelegenen Temperaturen zu beobachten waren, zu vernachlässigen. Ebenso kann der Einfluß der Änderung der spezifischen Wärme mit der Temperatur vernachlässigt werden im Hinblick auf die im folgenden mitgeteilten Abweichungen.

Es seien nun also im folgenden die Versuchsergebnisse bei den erwähnten sieben Verbindungen tabellarisch mitgeteilt.

Tabelle 2.

**Phenol-Paratoluidin: $C_6H_5.OH.C_6H_4.CH_3NH_2$.**

Schmelzpunkt: 29°.
Gewicht der Schmelze: 22·3095 *g*.
Gewicht des Glaskörpers: 16·4058 *g*.

Spezifische Wärme nach Kopp-Neumann: 0·353 Kal.

| Nummer | Erwärmte Wassermenge in Gramm | Anfangstemperatur | | Mischungs-temperatur | Von 1 *g* Substanz abgegebene Wärmemenge | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | des Körpers | des Kalorimeters | | in Gramm Kalorien | bei Abkühlung auf 0° | | Überschuß nach Kopp-Neumann's Gesetz |
| | | | | | | gefunden | theoretisch berechnet | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 1 | 401·535 | 29·60 | 2·22 | 4·11 | 30·27 | 31·64 | 9·85 | 21·78 |
| 2 | 408·823 | 29·50 | 2·79 | 4·61 | 29·69 | 31·23 | 9·82 | 21·42 |
| 3 | 175·213 | 28·25 | 5·29 | 7·90 | 17·50 | 20·19 | 9·40 | 10·79 |
| 4 | 165·949 | 27·35 | 4·50 | 6·95 | 15·22 | 17·54 | 9·10 | 8·43 |
| 5 | 163·566 | 26·10 | 6·07 | 7·93 | 10·96 | 13·79 | 8·69 | 5·11 |
| 6 | 162·235 | 23·95 | 4·99 | 6·57 | 8·93 | 11·12 | 7·97 | 3·15 |
| 7 | 153·977 | 21·60 | 4 08 | 5·42 | 6·87 | 8·67 | 7·19 | 1·48 |
| 8 | 150·010 | 19·20 | 3·21 | 4·40 | 5·83 | 7·29 | 6·39 | 0·90 |
| 9 | 149·580 | 16·50 | 4·06 | 4·95 | 4·27 | 5·92 | 5·49 | 0·43 |

## Tabelle 3.

### Phenol-Anilin: $C_6H_5OH . C_6H_5NH_2$.

Schmelzpunkt: 31°.
Gewicht der Schmelze: 22 9520 *g*.
Gewicht des Glaskörpers: 14·7394 *g*.

Spezifische Wärme nach Kopp-Neumann: 0·324 Kal.

| Nummer | Erwärmte Wassermenge in Gramm | Anfangstemperatur | | Mischungstemperatur | Von 1 *g* Substanz abgegebene Wärmemenge | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | des Körpers | des Kalorimeters | | in Gramm Kalorien | bei Abkühlung auf 0° | | Überschuß nach Kopp-Neumann's Gesetz |
| | | | | | | gefunden | theoretisch berechnet | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 1 | 400·67 | 29·50 | 6·89 | 8·36 | 22·95 | 25·65 | 9·54 | 16·11 |
| 2 | 412·15 | 28·90 | 2·73 | 4·13 | 21·96 | 23·29 | 9·35 | 13·95 |
| 3 | 174·88 | 28·30 | 6·48 | 8·71 | 14·47 | 17·29 | 9·16 | 8·14 |
| 4 | 169·94 | 27·65 | 7·77 | 9·80 | 12·74 | 15·97 | 8·95 | 7·03 |
| 5 | 165·72 | 27·15 | 6·32 | 8·35 | 12·24 | 14·94 | 8·78 | 6·16 |
| 6 | 404·77 | 24·70 | 4·69 | 5·42 | 10·40 | 12·15 | 7·99 | 4·16 |
| 7 | 399·41 | 23·00 | 2·49 | 3·22 | 10·16 | 11·20 | 7·44 | 3·76 |
| 8 | 155·48 | 21·50 | 5·28 | 6·54 | 6·62 | 9·73 | 6·96 | 2·77 |
| 9 | 154·45 | 19·20 | 4·49 | 5·72 | 6·55 | 8·39 | 6·21 | 2·18 |
| 10 | 159·64 | 16·55 | 3·91 | 4·88 | 5·25 | 6·83 | 5·36 | 1·47 |

# Tabelle 4.

## Phenol-Pikrinsäure: $C_6H_5OH . C_6H_2(OH)(NO_2)_3$.

Schmelzpunkt: 85°.
Gewicht der Schmelze: 30·0399 *g*.
Gewicht des Glaskörpers: 13·9917 *g*.

Spezifische Wärme nach Kopp-Neumann: 0·276 Kal.

| Nummer | Erwärmte Wassermenge in Gramm | Anfangstemperatur | | Mischungs-temperatur | Von 1 *g* Substanz abgegebene Wärmemenge | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | des Körpers | des Kalorimeters | | in Gramm Kalorien | bei Abkühlung auf 0° | | Überschuß nach Kopp-Neumann's Gesetz |
| | | | | | | gefunden | theoretisch berechnet | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 1 | 400·70 | 83·75 | 5·87 | 9·05 | 35·46 | 37·96 | 28·15 | 14·80 |
| 2 | 402·35 | 80·05 | 5·87 | 8·31 | 25·99 | 28·29 | 22·13 | 6·16 |
| 3 | 438·73 | 79·40 | 14·89 | 16·85 | 22·80 | 27·46 | 21·95 | 5·51 |
| 4 | 412·50 | 79·00 | 13·42 | 15·53 | 23·06 | 27·36 | 21·84 | 5·51 |
| 5 | 415·95 | 75·40 | 15·11 | 17·01 | 20·86 | 25·57 | 20·84 | 4·73 |
| 6 | 407·18 | 75·10 | 16·10 | 18·00 | 20·44 | 25·41 | 20·76 | 4·65 |
| 7 | 430·96 | 64·30 | 15·55 | 16·96 | 15·82 | 20·51 | 17·78 | 2·73 |
| 8 | 428·88 | 64·30 | 13·30 | 14·79 | 16·66 | 20·75 | 17·78 | 2·97 |
| 9 | 428·53 | 55·60 | 15·30 | 16·48 | 13·19 | 17·64 | 15·37 | 2·27 |
| 10 | 428·82 | 55·55 | 14·20 | 15·40 | 13·39 | 17·64 | 15·36 | 2·29 |
| 11 | 258·35 | 45·15 | 5·22 | 7·02 | 11·08 | 13·02 | 12·48 | 1·53 |
| 12 | 150·20 | 33·00 | 6·16 | 8·15 | 7·68 | 9·03 | 9·12 | 0·81 |
| 13 | 170·01 | 19·10 | 5·48 | 6·30 | 3·69 | 5·44 | 5·28 | 0·16 |

Tabelle 5.

**Dinitrophenol-Naphthalin: $C_6H_3(OH)(NO_2)_2 . C_{10}H_8$.**

Schmelzpunkt: 91·7°.
Gewicht der Substanz: 28·5811 *g*.
Gewicht des Glaskörpers: 15·1760 *g*.

Spezifische Wärme nach Kopp-Neumann: 0·277 Kal.

| Nummer | Erwärmte Wassermenge in Gramm | Anfangstemperatur | | Mischungs-temperatur | Von 1 *g* Substanz abgegebene Wärmemenge | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | des Körpers | des Kalorimeters | | in Gramm Kalorien | bei Abkühlung auf 0° | | Überschuß nach Kopp-Neumann's Gesetz |
| | | | | | | gefunden | theoretisch berechnet | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 1 | 408·51 | 90·10 | 13·51 | 15·72 | 23·87 | 28·04 | 24·95 | 3·09 |
| 2 | 385·14 | 88·70 | 14·46 | 16·70 | 22·57 | 27·20 | 24·56 | 2·64 |
| 3 | 388·61 | 83·15 | 14·40 | 16·41 | 20·24 | 24·78 | 23·03 | 1·76 |
| 4 | 414·46 | 78·10 | 13·47 | 15·23 | 18·85 | 23·06 | 21·63 | 1·44 |
| 5 | 411·27 | 74·80 | 13·99 | 15·64 | 17·46 | 21·79 | 20·72 | 1·08 |
| 6 | 398·20 | 64·20 | 11·37 | 12·82 | 14·74 | 18·29 | 17·78 | 0·52 |

## Tabelle 6.

### Trinitrotoluol-Naphthalin: $C_6H_2CH_3 . (NO_2)_3 . C_{10}H_8$.

Schmelzpunkt: 960·5.
Gewicht der Substanz: *a)* 28·9689 *g*.
*b)* 26·0418 *g*.
Gewicht des Glaskörpers: *a)* 15·0771 *g*.
*b)* 17·5755 *g*.

Spezifische Wärme nach Kopp-Neumann: 0·280 Kal.

| Nummer | Erwärmte Wassermenge in Gramm | Anfangstemperatur | | Mischungs-temperatur | Von 1 *g* Substanz abgegebene Wärmemenge | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | des Körpers | des Kalorimeters | | in Gramm Kalorien | bei Abkühlung auf 0° | | Überschuß nach Kopp-Neumann s Gesetz |
| | | | | | | gefunden | theoretisch berechnet | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 1 b | 410·59 | 94·10 | 11·24 | 13·45 | 23·96 | 27·82 | 26 37 | 1·44 |
| 2 b | 409·95 | 90·60 | 12·72 | 14·78 | 22·19 | 26·34 | 25·39 | 0·93 |
| 3 a | 413·03 | 74·60 | 15·32 | 16·92 | 16·43 | 21·17 | 20·91 | 0·26 |
| 4 a | 420·80 | 64·20 | 14·77 | 16·04 | 13·70 | 18·20 | 17·99 | 0·20 |
| 5 a | 421·74 | 55·60 | 15·59 | 16·63 | 11·05 | 15·71 | 15·58 | 0·13 |
| 6 a | 424·83 | 55·50 | 15·53 | 16·60 | 11·05 | 15·70 | 15·57 | 0·13 |

## Tabelle 7.

### 1, 2, 5 Dinitrotoluol-Naphthalin: $C_6H_3CH_3(NO_2)_2 . C_{10}H_8$.

Schmelzpunkt: 60°.
Gewicht der Substanz: 25·1271 *g*.
Gewicht des Glaskörpers: 14·2234 *g*.

Spezifische Wärme nach Kopp-Neumann: 0·286 Kal.

| Nummer | Erwärmte Wassermenge in Gramm | Anfangstemperatur | | Mischungs-temperatur | Von 1 *g* Substanz abgegebene Wärmemenge | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | des Körpers | des Kalorimeters | | in Gramm Kalorien | bei Abkühlung auf 0° | | Überschuß nach Kopp-Neumann's Gesetz |
| | | | | | | gefunden | theoretisch berechnet | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 1 | 329·77 | 58·30 | 8·12 | 9·70 | 15·23 | 18·01 | 16·70 | 1·31 |
| 2 | 396·62 | 55·05 | 2·74 | 4·04 | 14·74 | 15·90 | 15·77 | 0·13 |
| 3 | 415·50 | 45·20 | 7·29 | 8·20 | 10·86 | 12·90 | 12·95 | —0·05 |
| 4 | 399·74 | 45·20 | 5·67 | 6·64 | 11·05 | 12·95 | 12·99 | —0·04 |

## Tabelle 8.

### Chlorcalciumhexahydrat: $Ca\,Cl_2(OH_2)_6$.

Schmelzpunkt: 30°2.
Gewicht der Schmelze: 37·2007 *g*.
Gewicht des Glaskörpers: 16·8772 *g*.

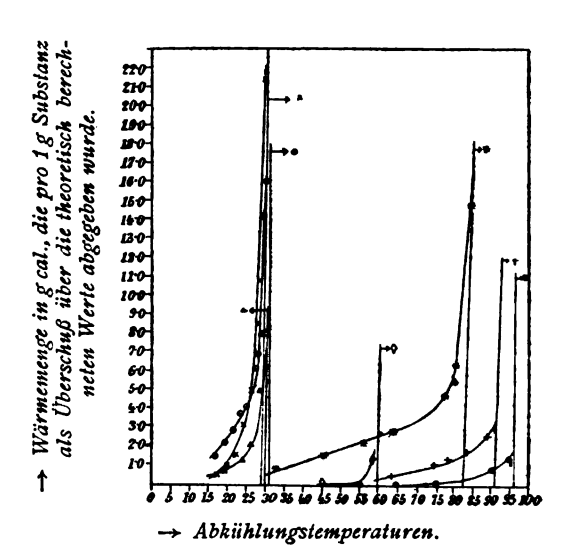
Spezifische Wärme nach Kopp-Neumann: 0·320 Kal.

| Nummer | Erwärmte Wassermenge in Gramm | Anfangstemperatur | | Mischungs-temperatur | Von 1 *g* Substanz abgegebene Wärmemenge | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | des Körpers | des Kalorimeters | | in Gramm Kalorien | bei Abkühlung auf 0° | | Überschuß nach Kopp-Neumann's Gesetz |
| | | | | | | gefunden | theoretisch berechnet | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 1 | 174·99 | 28·4 | 7·18 | 9·76 | 10·91 | 14·03 | 9·08 | 4·96 |
| 2 | 162·76 | 26·15 | 5·96 | 8·14 | 7·90 | 10·51 | 8·36 | 2·15 |
| 3 | 161·54 | 23·95 | 4·39 | 6·36 | 6·96 | 8·99 | 7 65 | 1·34 |
| 4 | 162·15 | 19·25 | 3·83 | 5·33 | 5·17 | 6·87 | 6·15 | 0·72 |
| 5 | 148·21 | 16·50 | 3·48 | 4·85 | 4·41 | 5·96 | 5·27 | 0·69 |

Die Zahlen der ersten fünf Spalten haben in allen sieben vorstehenden Tabellen die gleiche Bedeutung, wie in der Beschreibung der Tabelle 1 mitgeteilt wurde. Die sechste Spalte gibt die von 1 *g* Substanz abgegebene Wärmemenge bei Abkühlung von der sub Spalte 3 mitgeteilten Erhitzungstemperatur auf die Kalorimetertemperatur (Spalte 4). Die nächste Spalte gibt dieselben Werte wieder, korrigiert unter der Annahme, daß die Abkühlung nicht auf Kalorimetertemperatur, sondern auf 0 ° erfolgte. Die Spalte 8 enthält die korrespondierenden Werte, die sich aus dem Kopp-Neumann'schen Gesetz berechnen.

Diese Art der Darstellung war nötig, um für alle Versuche vergleichbare Resultate zu erhalten. Denn würden spezifische Wärmen in üblicher Weise aus den experimentellen Daten berechnet, so würde je nach dem größeren Unterschied zwischen Anfangs- und Endtemperatur des erhitzten Körpers ein kleinerer oder größerer Bruchteil derjenigen Wärmemenge, die nicht als spezifische Wärme aufzufassen, sondern, wie früher erwähnt, auf Rechnung der Dissoziation zu setzen ist, in den Wert der spezifischen Wärme eingerechnet werden und die Resultate wären nicht direkt vergleichbar. Dazu kommt, daß die Endtemperaturen in verschiedenen Fällen verschieden waren, weshalb Reduktion auf 0 ° als Endtemperatur vorgenommen wurde, indem wir annahmen, daß in dem Intervall zwischen der experimentell beobachteten Endtemperatur des Kalorimeters und 0 ° das Kopp-Neumann'sche Gesetz gilt, was denn auch die Versuche vollauf bestätigten.

So ergeben dann die Daten, die in der letzten Spalte, der Spalte 9 der Tabellen, als Differenz der korrespondierenden Werte der beiden vorherigen Spalten eingezeichnet sind, direkt eine Wärmemenge, die nichts von spezifischer Wärme mehr enthält, sondern lediglich den durch die Dissoziation genannter Verbindungen unter dem Erstarrungspunkte bewirkten Überschuß an abgegebener Wärme bedeutet, der über das Kopp-Neumann'sche Gesetz abgegeben wurde. Um die Versuchsresultate anschaulich darzustellen, sind die Werte in der Spalte 9 als Funktionen der Temperatur in umstehendem Diagramm verzeichnet.




× Phenol-*p*-Toluidin.
⊙ Phenol-Anilin.
∗ Phenol-Pikrinsäure.
+ Dinitrophenol-Naphthalin.
● Trinitrotoluol-Naphthalin.
◇ Dinitrotoluol-Naphthalin.
△ Chlorcalciumhexahydrat.

Die ausgezeichneten Ordinaten bedeuten die Ordinaten der Schmelzpunkte der betreffenden Verbindung, deren Zugehörigkeit durch geeignete Marke ersichtlich gemacht ist. Aus dem Verlaufe der Kurven der Abhängigkeit der Überschüsse an abgegebener Wärmemenge über das Kopp-Neumann'sche Gesetz, die als Maß, wenn auch als kein direktes, des Dissoziationsgrades unter dem Erstarrungspunkt dieser Verbindungen gelten können, von der Temperatur zeigt sich, daß diese Überschüsse und mit ihnen der Dissoziationsgrad mit sinkender Temperatur gegen Null konvergiert. Man kann annehmen, daß von 10°—0° an etwa die Dissoziation praktisch Null wird und damit das Kopp-Neumann'sche Gesetz gültig wird. Ferner zeigt das Diagramm, daß dieses Nullwerden der Dissoziation bei den verschiedenen untersuchten Verbindungen in verschiedenen Temperaturintervallen eintritt, was auf große Unterschiede der Bildungswärmen bei diesen Verbindungen hinweist.

# Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte

(II. Mitteilung)

von

**R. Kremann** und **O. Rodinis.**

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Mit 18 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung vom 21. Dezember 1905.)

Gelegentlich der Untersuchungen des einen von uns über das Thema gleichen Titels[1] hatte sich ergeben, daß die Bildung additioneller Verbindungen nitrierter Benzolkohlenwasserstoffe, beziehungsweise deren Beständigkeitsgrad vor allem von der Elektroaffinität der Komponenten abzuhängen scheint. Daß aber außerdem noch andere Faktoren für obengenannte Eigenschaft maßgebend sein mußten, wurde schon damals vermutet. Die im folgenden mitgeteilten Versuchsergebnisse haben nun diese Vermutung bestätigt und einen dieser Faktoren kennen gelehrt.

Wie die Untersuchungen des einen von uns es wahrscheinlich gemacht hatten, ist es eine ganz allgemeine Eigenschaft der Phenole, mit Amiden zu additionellen Verbindungen zusammenzutreten, oder mit anderen Worten, es bleibt die Additionsfähigkeit zwischen Anilin und Phenol erhalten, wenn die Gruppe $CH_3$ in beliebiger Stellung eingeführt wird.[2]

Dies ist jedoch nicht mehr der Fall, wenn eine negative Gruppe, die Nitrogruppe, eingeführt wird. Daß die Additionsfähigkeit des Anilins zum Phenol vollständig aufgehoben wird, wenn man in Anilin die Nitrogruppe einführt, ist leicht verständlich.

---

[1] Diese Sitzungsber. math.-naturw. Klasse; Bd. 113, Abt. IIb, Juli 1904.

[2] Ebendaselbst, Bd. 114, Abt. IIb, Dezember 1904.

Es wird eben die Elektroaffinität zwischen Phenol und den drei Nitranilinen geringer sein als zwischen Phenol und dem positiven Anilin. Dagegen sollte bei Einführung der negativen Nitrogruppe in das saure Phenol in jedem Falle die Additionsfähigkeit erhöht werden.

In überraschender Weise ergab sich nun, daß das orthosubstituierte Nitrophenol mit Anilin nicht zu einer Verbindung zusammentritt, während sowohl das *p*-Nitrophenol als auch das *m*-Nitrophenol additionelle Verbindungen mit Anilin liefern.

Nun ist aber nach den Messungen von Ostwald gerade das *o*-Nitrophenol das sauerste, dann folgt die Para- und schließlich die Metaverbindung. Daß gleichwohl die Orthoverbindung nicht additionsfähig ist, deutet eben darauf hin, daß der Einfluß der Elektroaffinität von einem anderen Faktor überkompensiert wird, zumal obgenannte Erscheinung nicht allein dasteht, sondern eine Reihe von Analogien besitzt.

Wie Anilin so gibt auch Harnstoff mit Phenol eine sogenannte Molekularverbindung.

Von den drei Nitrophenolen gibt gleichfalls nur die Meta- und Paraverbindung mit Anilin eine Verbindung, während dies bei der Orthoverbindung nicht der Fall ist.

Von den drei Dinitrobenzolen gibt das *m*- und *p*-Dinitrobenzol mit Naphthalin eine additionelle Verbindung, *o*-Dinitrobenzol nicht. Bei der Aufnahme des Schmelzdiagrammes zwischen *o*-Nitrophenol und Nitrosodimethylanilin zeigte sich, daß beide Stoffe keine Verbindung miteinander eingehen. Schmilzt man jedoch *m*- oder *p*-Nitrophenol mit Nitrosodimethylanilin zusammen, so tritt unter lebhafter Wärmeentwicklung Reaktion ein, die die Aufnahme von Schmelzdiagrammen zwar unmöglich macht, jedenfalls aber darauf hindeutet, daß es sich hier um die Bildung chemischer Verbindungen handelt.

Alle diese Fälle deuten darauf hin, daß es sich hier um die regelmäßige Betätigung eines Faktors handelt, der trotz erhöhter Elektroaffinität die Bildung additioneller Verbindungen verhindert, wenn die eine Komponente orthosubstituiert ist.

Natürlich können zwei Fälle eintreten, welche die genannte Regelmäßigkeit stören. Entweder wird die Elektroaffinität der

Komponenten zu gering, so daß keine der drei isomeren Disubstitutionsprodukte eine additionelle Verbindung liefert, wie dies beim System Phenol-Nitranilin der Fall ist. Das gleiche beobachteten wir auch bei der Untersuchung von Pikrinsäure-Nitrophenol. Während Phenol und Pikrinsäure zu einer Verbindung zusammentreten, hebt die Einführung der Nitrogruppe in Phenol in jeder der drei möglichen Stellungen die Additionsfähigkeit vollständig auf.

Ferner wird die Additionsfähigkeit der Dinitrobenzole gegenüber Naphthalin oder Anilin vollständig aufgehoben, wenn eine Nitrogruppe durch Chlor ersetzt wird. Von den drei Chlornitrobenzolen gibt weder die Meta- noch die Paraverbindung mit Naphthalin oder Anilin Molekularverbindungen.

Andrerseits kann aber auch die Elektroaffinität der Komponenten so groß sein, daß sie den die Bildung von Molekularverbindungen von *o*-Substitutionen hindernden Einfluß überwindet, wie wir dies an den Dioxybenzolen mit Anilin beobachteten.

Hier gibt auch das *o*-Dioxybenzol, Brenzkatechin mit Anilin eine wohldefinierte Verbindung, wie sich aus den betreffenden Schmelzkurven folgern läßt.

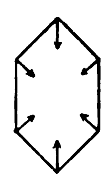
Es handelt sich nun darum, die Natur dieses Faktors, der die Bildung von Molekularverbindungen, deren eine Komponente orthosubstituiert ist, hindert, näher zu erklären.

Von Abegg ist jüngst eine schöne Theorie aufgestellt worden, nach der jedem Element neben Normalvalenzen noch an Zahl größere, jedoch einzeln schwächere Valenzen zukommen, die sogenannten Kontravalenzen, deren Zahl sich mit der Zahl der stärker wirkenden und daher für gewöhnlich in erster Linie sich betätigenden Normalvalenzen zur konstanten Zahl 8 summieren müssen.

Die gasförmigen Molekularverbindungen, die große Zahl der Kristallhydrate, Ammoniakate, Benzolate, Alkoholate, Hydroperoxydverbindungen, die vielen Doppelverbindungen schwachmetallischer Haloide $AlCl_3$ mit Metalloidhaloiden, lassen sich leicht mit Hilfe der Abegg'schen Kontravalenzen erklären, während man für die in vorliegenden Untersuchungen behandelten Molekularverbindungen, Betätigung der »doppelten Bin-

dungen« des Benzol-, beziehungsweise Naphthalinringes in den Einzelnkomponenten annehmen muß, wie dies auch Abegg für die von Behrend[1] beschriebene Verbindung Pikrinsäure-Anthracen, über deren Gleichgewichtsverhältnisse mit ihren Einzelnkomponenten der eine von uns berichtet hatte,[2] annimmt.

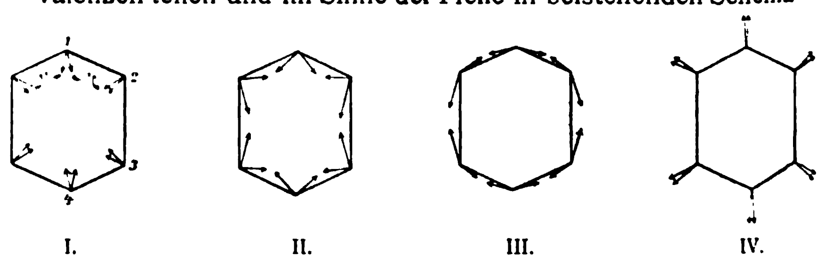
Diese Erklärung der Bindung zweier aromatischer Verbindungen durch »Lösung doppelter Bindungen« wird am leichtesten verständlich, wenn wir für die Konstitution von Benzol und Naphthalin die Armstrong-Bayer'sche Form annehmen, die im Einklang mit dem Umstande, daß die thermischen Konstanten nicht für eigentliche abgesättigte Doppelbindungen sprechen, die Frage der Absättigung der vierten Kohlenstoffvalenzen offen lassen.



Armstrong-Bayer's Benzolformel.

Man kann sich nun vorstellen, daß im Falle einer Valenzbetätigung, wie sie die oben gegebene Erklärungsweise der hier in Frage kommenden Molekularverbindungen fordert, die Valenzen, wenn wir in der bildlichen Darstellung bleiben wollen, sich nach außen richten.

Damit die Stabilität des Benzolkernes gewahrt bleibt, muß dies symmetrisch geschehen. Es wird sich nicht jede einzelne Valenz für sich nach außen richten, sondern alle zu gleicher Zeit. Damit dies stets symmetrisch von statten geht, müssen wir noch einen Vorbehalt machen. Wir müssen uns vorstellen, daß die nach innen gerichteten Valenzen sich beim Vorgang derartiger Additionen nach Art der Thiele'schen Partialvalenzen teilen und im Sinne der Pfeile in beistehenden Schema




I. II. III. IV.

[1] Zeitschr. f. phys. Chemie, *15*, 183, 1894.

[2] Sitzungsb. der Wiener-Akad. math.-naturw. Klasse, Bd. 113, Abt. IIb, November 1904.

nach außen richten, wobei sie, die Phasen II und III durchlaufend und schließlich in Stellung IV kommend, sich betätigen, indem Addition eintritt. Betrachten wir nun den Vorgang der Addition bei Anwesenheit von zwei Substituenten. Während ein solches Umklappen der Valenzen, um in unserem Bilde zu bleiben, in den Stellungen 1 : 3 und 1 : 4 keine Schwierigkeiten bietet, so erscheint es ganz leicht möglich, daß in der Stellung 1 : 2, der Orthostellung, die Valenzbetätigung durch die im Raume einander relativ nahe befindlichen beiden Substituenten sterisch erschwert wird. Man kann sich so ein anschauliches Bild machen für den eingangs erwähnten Umstand, daß oft von den drei isomeren Benzoldisubstitutionsprodukten die Meta- und Paraverbindung additionelle Verbindungen eingehen, während dies ceteris paribus die Orthoverbindung nicht tut. Als Grund dieser Erscheinung können wir also »sterische Valenzbehinderung«, wie wir dieses Phänomen nennen wollen, ansehen.

Es war nun von Interesse, im Sinne oben dargelegter Anschauungen zu untersuchen, welche isomeren Dinitrotoluole mit Naphthalin, beziehungsweise mit Anilin zu additionellen Verbindungen zusammentreten. Einerseits war zu untersuchen, ob auch in diesem Falle die im voranstehenden auseinandergesetzte bildliche Darstellung angewendet werden kann; andererseits war die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, eine Erklärung zu finden für die in der ersten Mitteilung des einen von uns erwähnte Tatsache, daß Dinitrotoluol 1 : 2 : 4 zwar mit Naphthalin, nicht aber mit Anilin eine Molekularverbindung liefert, während 2 : 4 Dinitrobenzol mit beiden genannten Stoffen zu einer Molekularverbindung zusammentritt.

Außer dem genannten Dinitrotoluol 1 : 2 : 4 kamen die Isomeren 1 : 2 : 6, 1 : 3 : 5 und 1 : 3 : 4 zur Untersuchung. Ihre Konstitutionsformeln sind der Reihe nach als I, II, III und IV aufgezeichnet und werden im folgenden zur Vereinfachung, wo von ihnen die Rede ist, mit römischen Buchstaben genannt werden.

Die restlichen zwei Isomeren, die die Theorie fordert, konnten leider nicht in den Kreis der Untersuchungen gezogen werden, da ihre Herstellung in halbwegs größerer Menge mit

zu großen Schwierigkeiten verbunden ist. Vielleicht findet sich späterhin Gelegenheit, auf selbe zurückzukommen.

I. $CH_3$, $NO_2$, $NO_2$
II. $CH_3$, $NO_2$, $NO_2$
III. $CH_3$, $NO_2$, $NO_2$
IV. $CH_3$, $NO_2$, $NO_2$

Nach den früheren Darlegungen wird dasjenige Isomere mit Naphthalin nicht zu einer additionellen Verbindung zusammentreten, welches die beiden Nitrogruppen, die Träger der Additionsfähigkeit in Orthostellung hat, wie es bei Typus IV der Fall ist.

Typus III und I erscheint wegen der der Addition günstigen Metastellung zur Bildung von additionellen Verbindungen außerordentlich geeignet, während im Typus II, trotzdem die Nitrogruppen in Metastellung stehen, diese Neigung dadurch sterisch erschwert werden dürfte, daß zwischen den beiden Nitrogruppen die $CH_3$-Gruppe steht.

In der Tat schließt sich das Experiment den theoretischen Folgerungen an.

Außer dem Dinitrotoluol vom Typus I gibt nur das vom Typus III mit Naphthalin eine additionelle Verbindung, während die Typen II und IV keine Additionsfähigkeit zeigen.

Bei der Untersuchung der Additionsfähigkeit der Dinitrotoluole gegen Anilin hatte sich schon gelegentlich des in der ersten Mitteilung des einen von uns mitgeteilten Versuches ergeben, daß Dinitrotoluol vom Typus I Anilin nicht addiert; von den übrigen drei Typen gibt nur der Typus III, bei dem sowohl die beiden Nitrogruppen als auch diese gegen die $CH_3$-Gruppe sich in Metastellung befinden. Im Sinne unserer Theorie läßt sich dies etwa in der Weise erklären, daß eben Anilin eine geringere Neigung zum Zusammentreten mit Dinitrotoluol besitzt als Naphthalin und daher nur der Typus III, der ganz symmetrisch gebaut ist, besonders für eine Valenzbetätigung sich eignet, während möglicherweise im Typus I die Orthostellung der Gruppe $CH_3$ zu einer Nitrogruppe bei geringerer Affinität diese Valenzbetätigung sterisch behindert.

Daß diese Affinität zwischen Anilin und Dinitrotoluol kleiner zu sein scheint als zwischen Dinitrotoluol und Naphthalin -- aus welchen Ursachen, bleibt bislang eine offene Frage — dafür spricht auch der Umstand, daß von den Dinitrotoluolen nur das *m*-Dinitrotoluol mit Anilin zu einer Verbindung zusammentritt, während neben dem *o*-Dinitrobenzol im Gegensatz zu den Systemen Dinitrobenzol-Naphthalin auch das *p*-Dinitrobenzol-Anilin nicht addiert. Wir glauben, mit unserer Erklärung ein recht anschauliches Bild der experimentellen Tatsachen gegeben zu haben. Wir möchten aber nicht verabsäumen, darauf hinzuweisen, daß dieselbe nur als eine Deutung der beobachteten Verhältnisse aufzufassen sein wird, über deren größeren oder geringeren Wahrscheinlichkeitswert ein ausgedehnteres Tatsachenmaterial zu entscheiden haben wird, das der eine von uns in der nächsten Zeit beizubringen hofft als einen Beitrag zur Theorie der Molekularverbindungen.

Zum Schlusse sei es gestattet, nur noch auf eine analoge Beobachtung von Auwer's[1] und seinen Schülern hinzuweisen. Es wird nämlich die Fähigkeit von Phenolen und Säureaniliden, in Lösungsmitteln von geringer dissoziierender Kraft zu Doppelmolekülen zusammenzutreten, durch orthoständige Substitution abgeschwächt oder aufgehoben. Bedenken wir, daß wir in Bildung von Doppelmolekülen nichts anderes als Bildung von sogenannten Molekularverbindungen der Art, wie sie in vorliegender Arbeit beschrieben sind, zu sehen haben, nur mit dem Unterschied, daß die beiden Komponenten nicht verschiedener, sondern ein und derselben Molekülgattung angehören, wird die Analogie leicht ersichtlich.

## Experimenteller Teil.

Die Methode der Aufnahme der Schmelzdiagramme war die bekannte, in der ersten Mitteilung des einen von uns ausführlich dargelegte.

---

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie, *12*, 689, 1893; *15*, 33, 1894; *18*, 595, 1895; *21*, 337, 1896.



## 1. Lösungsgleichgewichte zwischen Anilin und den verschiedenen Nitrophenolen.

Die Versuchsergebnisse geben beistehende Tabellen wieder:

### Tabelle 1.

### Lösungsgleichgewicht zwischen Anilin und *o*-Nitrophenol.

***a)* Zusatz von Anilin zu *o*-Nitrophenol.**

| Zusatz von Anilin | Gewichtsprozente *o*-Nitrophenol | Molekülprozente *o*-Nitrophenol | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|
| α) Menge Nitrophenol: 11·124 *g*. | | | |
| 0·000 | 100·0 | 100·0 | 46·0 |
| 5·758 | 65·8 | 56·3 | 22·0 |
| 9·039 | 55·1 | 45·1 | 15·5 |
| 15·068 | 42·4 | 33·0 | 5·5 |
| β) Menge Nitrophenol: 11·739 *g*. | | | |
| 0·000 | 100·0 | 100·0 | 46·0 |
| 0·590 | 95·3 | 93·1 | 44·0 |
| 1·571 | 88·2 | 83·3 | 38·0 |
| 2·968 | 79·8 | 72·6 | 32·0 |
| 3·531 | 76·9 | 69·1 | 30·0 |
| 4·593 | 71·9 | 63·2 | 27·0 |

***b)* Zusatz von *o*-Nitrophenol zu Anilin.**

Menge Anilin: 12·949 *g*.

| Zusatz von *o*-Nitrophenol | Gewichtsprozente *o*-Nitrophenol | Molekülprozente *o*-Nitrophenol | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|
| 0·000 | 0·0 | 0·0 | — 6·3 |
| 0·289 | 2·2 | 1·5 | — 7·0 |
| 0·853 | 6·2 | 4·2 | — 8·7 |
| 1·764 | 12·0 | 8·4 | — 10·5 |
| 3·191 | 19·8 | 14·2 | — 13·5 |
| 5·283 | 29·0 | 21·5 | — 7·5 |
| 7·498 | 36·7 | 28·0 | — 1·0 |
| 9·882 | 43·3 | 33·8 | + 5·0 |
| 13·360 | 48·8 | 39·0 | + 10·0 |

## Tabelle 1a.

### Lösungsgleichgewicht zwischen Anilin und *o*-Nitrophenol.

Durch Zusammenschmelzen von 16·525 *g* Anilin und 24·7 *g* *o*-Nitrophenol wurde ein molekulares Gemenge hergestellt und allmählich je eine der beiden Komponenten zugesetzt.

***a)* Zusatz von Anilin.**

Menge der Mischung: 11·221 *g*.

| Zusatz von Anilin | Gewichtsprozente *o*-Nitrophenol | Molekülprozente *o*-Nitrophenol | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|
| 0·000 | 59·9 | 50·0 | 17·5 |
| 0·475 | 57·4 | 47·4 | 16·0 |
| 1·190 | 54·1 | 44·1 | 13·5 |
| 2·404 | 49·3 | 39·4 | 10·0 |
| 4·621 | 42·4 | 33·0 | 4·5 |
| 8·229 | 34·5 | 26·1 | — 2·5 |

***b)* Zusatz von *o*-Nitrophenol.**

Menge der Mischung 10·122 *g*.

| Zusatz von *o*-Nitrophenol | Gewichtsprozente *o*-Nitrophenol | Molekülprozente *o*-Nitrophenol | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|
| 0·000 | 59·9 | 50·0 | 17·5 |
| 0·429 | 61·5 | 51·6 | 18·5 |
| 1·414 | 64·8 | 55·3 | 21·0 |
| 2·520 | 67·9 | 58·6 | 23·0 |
| 3·959 | 71·1 | 62·3 | 26·0 |

## Tabelle 2.

### Lösungsgleichgewicht zwischen *p*-Nitrophenol und Anilin.

**a) Zusatz von Anilin zu *p*-Nitrophenol.**

α) Menge *p*-Nitrophenol: 8·973 *g*.

| Zusatz von Anilin | Gewichtsprozente *p*-Nitrophenol | Molekülprozente *p*-Nitrophenol | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|
| 0·000 | 100·0 | 100·0 | 113·0 |
| 1·531 | 85·4 | 79·6 | 96·5 |
| 3·536 | 71·7 | 62·9 | 73·0 |
| 5·942 | 60·2 | 50·3 | 42·0 |
| 10·223 | 46·7 | 37·0 | 39·0 |
| 13·756 | 39·5 | 30·4 | 33·5 |
| 16·886 | 34·7 | 26·2 | 28·0 |
| 22·156 | 28·8 | 21·3 | 20·0 |
| β) Menge *p*-Nitrophenol 9·772 *g*. | | | |
| 0·000 | 100·0 | 100·0 | 113·0 |
| 0·827 | 92·2 | 88·8 | 104·0 |
| 2·523 | 79·5 | 72·2 | 86·5 |
| 3·652 | 73·0 | 64·4 | 75·0 |
| 4·433 | 68·9 | 59·7 | 67·0 |
| 4·855 | 66·8 | 57·4 | 61·0 |
| 5·823 | 62·5 | 52·8 | 49·0 |
| 7·655 | 54·8 | 44·8 | 42·0 |
| 8·928 | 52·3 | 42·3 | 42 0 |
| 11·510 | 45·9 | 36·2 | 38·5 |

**b) Zusatz von *p*-Nitrophenol zu Anilin.**

Menge Anilin: 5·187 *g*.

| Zusatz von *p*-Nitrophenol | Gewichtsprozente *p*-Nitrophenol | Molekülprozente *p*-Nitrophenol | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|
| 0·000 | 0·0 | 0·0 | — 6·3 |
| 0·096 | 1·8 | 1·2 | — 7·5 |
| 0·272 | 5·0 | 3·4 | — 10·5 |
| 0·791 | 13·2 | 9·3 | — 17·5 |
| 1·150 | 18·0 | 13·2 | — 12·0 |
| 1·479 | 22·2 | 16·0 | + 4·0 |
| 2·189 | 29·7 | 22·1 | + 20·0 |

## Tabelle 3.

### Lösungsgleichgewicht zu *m*-Nitrophenol und Anilin.

**a) Zusatz von Anilin zu *m*-Nitrophenol.**

Menge *m*-Nitrophenol: 9·060 *g*.

| Zusatz von Anilin | Gewichtsprozente *m*-Nitrophenol | Molekülprozente *m*-Nitrophenol | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|
| 0·000 | 100·0 | 100·0 | 96·0 |
| 0·768 | 92·1 | 89·2 | 89·0 |
| 1·510 | 85·7 | 80·5 | 82·0 |
| 3·097 | 74·5 | 66·2 | 65·5 |
| 3·722 | 70·9 | 62·2 | 60·0 |
| 4·250 | 68·0 | 58·5 | 55·0 |
| 4·955 | 64·6 | 54·7 | 46·5 |
| 5·790 | 61·0 | 51·1 | 36·0 |
| 6·570 | 57·9 | 47·6 | 26·0 |
| 8·133 | 52·7 | 43·2 | 22·5 |
| 9·333 | 49·2 | 39·3 | 20·5 |
| 11·240 | 44·5 | 35·1 | 17·0 |
| 13·240 | 40·6 | 31·5 | 13·0 |
| 16·037 | 36·1 | 27·6 | 6·5 |

**b) Zusatz von *m*-Nitrophenol zu Anilin.**

Menge Anilin: 6·932 *g*.

| Zusatz von *m*-Nitrophenol | Gewichtsprozente *m*-Nitrophenol | Molekülprozente *m*-Nitrophenol | Galvanometerausschlag | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|---|
| 0·000 | 0·0 | 0·0 | — 17·0 | — 6 3 |
| 0·360 | 5·0 | 2·7 | — 19·0 | — 7·0 |
| 1·083 | 13·5 | 9·7 | — 27·0 | — 10·0 |

Aus den die Versuchsergebnisse veranschaulichenden Diagrammen ergibt sich, daß von den drei isomeren Nitro-

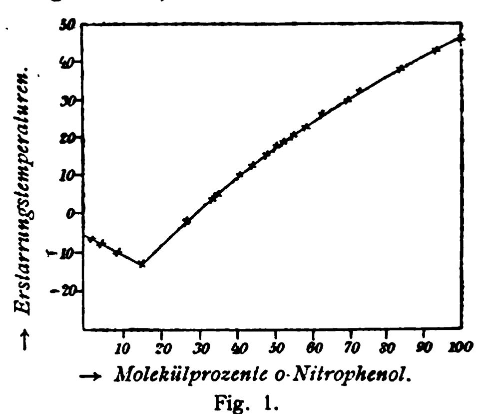



Fig. 1.

Lösungsgleichgewicht zwischen *o*-Nitrophenol und Anilin.

phenolen nur das *m*- und *p*-Nitrophenol mit Anilin zu Verbindungen in äquimolekularem Verhältnis zusammentreten, denen

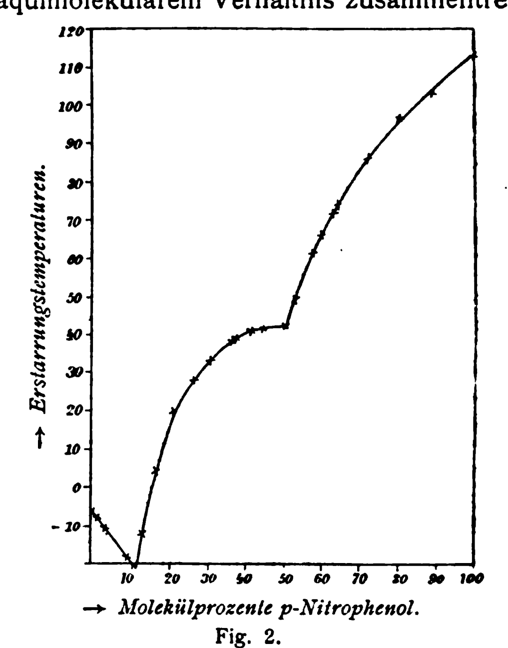



Fig. 2.

Lösungsgleichgewicht zwischen *p*-Nitrophenol und Anilin.

Schmelzpunkte von 22·5° und 42·0° zukommen. Das *o*-Nitrophenol hat, wie der Verlauf des Schmelzdiagrammes, zwei sich schnei-

dende annähernd Gerade, ergibt, diese Eigenschaft nicht. Zur Prüfung der Richtigkeit dieser Schlüsse aus dem Verlauf der Schmelzdiagramme wurden noch Kristallisationsversuche in Schmelzen, die etwa 25 Molekülprozente Anilin und je 75 Molekülprozente der drei isomeren Nitrophenole enthielten, vorgenommen. Es zeigte sich, daß im Falle des *o*-Nitrophenols aus

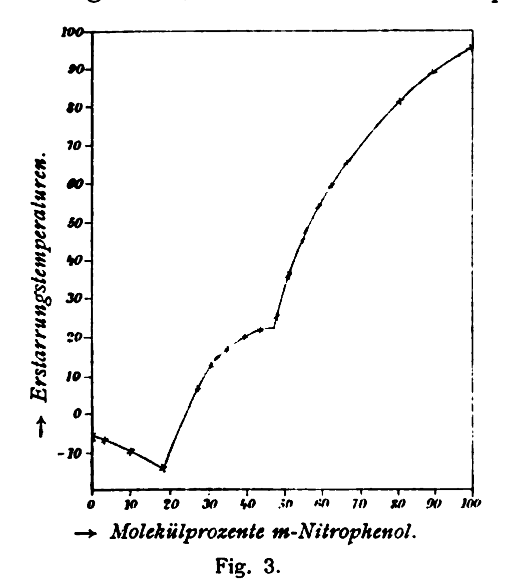



Fig. 3.

Lösungsgleichgewicht zwischen *m*-Nitrophenol und Anilin.

der Schmelze Kristalle von reinem *o*-Nitrophenol sich ausschieden, was also in Übereinstimmung mit dem Verlaufe des Schmelzdiagrammes darauf hindeutete, daß Anilin mit *o*-Nitrophenol keine Verbindung liefert. Hingegen schieden sich aus den genannten Schmelzen von *p*- und *m*-Nitrophenol und Anilin Kristalle vom Schmelzpunkt 40·0°, beziehungsweise 21·0° aus, die die betreffenden Verbindungen von *p*- oder *m*-Nitrophenol mit Anilin darstellen.

Die Schmelzpunkte und die Zusammensetzung der eutektischen Punkte ergeben sich leicht aus den beistehenden Schmelzdiagrammen, weshalb hier wie im folgenden auf die ausführliche Mitteilung der Zusammensetzung und der Schmelzpunkte der eutektischen Punkte nicht näher eingegangen werden soll.

## 2. Lösungsgleichgewicht zwischen Harnstoff und Phenol sowie den drei isomeren Nitrophenolen.

Von Eckenroth[1] wurde Verbindung von 2 Molekülen Phenol und 1 Molekül Harnstoff beschrieben. Das beistehende Schmelzdiagramm, wie es nach den Versuchsergebnissen, die in Tabelle 4 mitgeteilt sind, sich ergibt, bestätigt

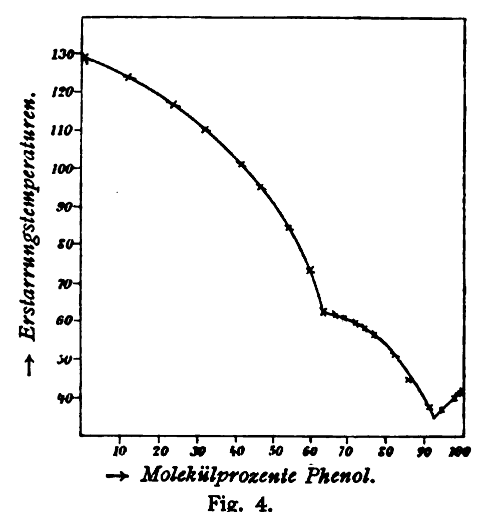



Fig. 4.
Lösungsgleichgewicht zwischen Harnstoff und Phenol.

Tabelle 4.

**Lösungsgleichgewicht zwischen Harnstoff und Phenol.**

***a) Zusatz von Harnstoff zu Phenol.***

| Zusatz von Harnstoff | Gewichtsprozente Phenol | Molekülprozente Phenol | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|
| α) Menge Phenol: 6·768 *g*. | | | |
| 0·000 | 100·0 | 100·0 | 41·0 |
| 0·634 | 91·5 | 87·3 | 43·0 |
| 1·475 | 82·2 | 74·7 | 58·0 |
| 2·107 | 76·2 | 67·2 | 60·5 |
| 3·002 | 69·3 | 59·0 | 73·0 |
| 3·833 | 63·9 | 53·1 | 85·0 |
| 5·001 | 57·4 | 46·3 | 95·0 |

[1] Jahresber. f. Chemie, 1886, p. 548.

| Zusatz von Harnstoff | Gewichtsprozente Phenol | Molekülprozente Phenol | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|
| β) Menge Phenol: 9·193 *g*. | | | |
| 0·063 | 99·4 | 98·8 | 40·2 |
| 0·310 | 96·7 | 94·8 | 37·0 |
| 0·529 | 94·5 | 92·0 | 37·5 |
| 0·926 | 91·0 | 86·6 | 44·0 |
| 1·226 | 88·4 | 83·0 | 51·0 |
| 1·696 | 84·6 | 77·5 | 55·8 |
| 2·164 | 80·6 | 72·7 | 59·0 |
| 2·642 | 77·9 | 69·2 | 60·0 |
| 3·296 | 76·5 | 64·0 | 62·0 |
| 3·969 | 69·6 | 53·3 | 72·0 |

***b)* Zusatz von Phenol zu Harnstoff.**

Menge Harnstoff: 7·915 *g*.

| Zusatz von Phenol | Gewichtsprozente Phenol | Molekülprozente Phenol | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|
| 0·000 | 0·0 | 0·0 | 129·0 |
| 1·568 | 16·5 | 11·2 | 122·8 |
| 3·721 | 32·1 | 23·2 | 116·5 |
| 5·619 | 41·6 | 31·3 | 110·0 |
| 8·488 | 51·8 | 40·7 | 101·5 |
| 11·126 | 58·1 | 46·4 | 95·0 |
| 14·649 | 64·8 | 54·0 | 84·0 |
| 24·258 | 75·5 | 66·3 | 61·0 |

diese Beobachtung. Wie es die Theorie im Falle der Existenz einer Verbindung von 2 Molekülen Phenol und 1 Molekül Harnstoff fordert, erhalten wir im Schmelzdiagramm ein Maximum bei einer Zusammensetzung von 66·6° Molekülprozenten Phenol vom Schmelzpunkt 61·0°. Von den drei Nitrophenolen gibt nur die *m*- und *p*-Nitroverbindung mit Harnstoff Verbindungen, und zwar in äquimolekularem Verhältnis, wie sich aus der Lage der Maxima im Schmelzdiagramm bei je

50 Molekülprozenten der Komponenten ergibt. Die Maxima der Schmelzdiagramme haben Schmelzpunkte von 80·5° und 116°. Es sind dies die Schmelzpunkte der betreffenden Verbindung.

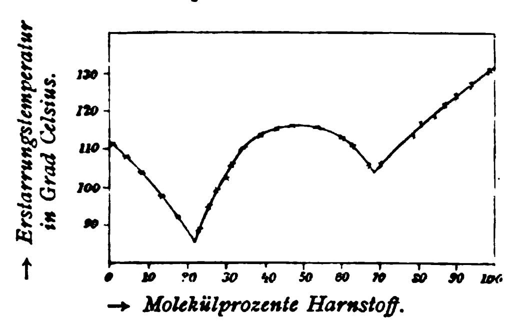



Fig. 5.

Lösungsgleichgewicht zwischen Harnstoff und *p*-Nitrophenol.

Was die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen *o*-Nitrophenol und Harnstoff anlangt, zeigte sich, daß diese beiden Stoffe nicht nur keine Verbindung eingehen, sondern nur

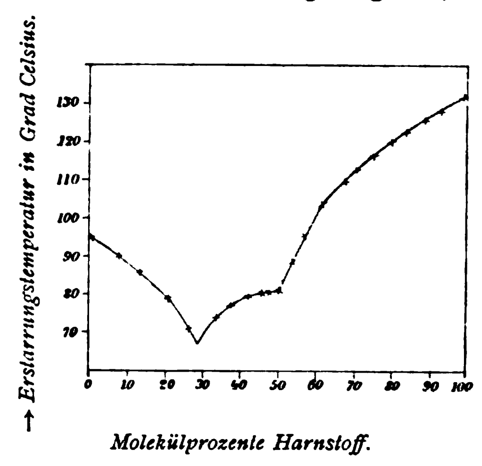



Fig. 6.

Lösungsgleichgewicht zwischen Harnstoff und *m*-Nitrophenol.

begrenzt mischbar sind. Diese beiden Stoffe haben also ein ganz besonders geringes Affinitätsvermögen, wenn wir bedenken, daß wir in der gegenseitigen Löslichkeit zweier Stoffe eine Affinitätsäußerung sehen müssen. Die Versuchsergebnisse gibt Tabelle 7 wieder.

## Tabelle 5.

## Lösungsgleichgewicht zwischen Harnstoff und *m*-Nitrophenol.

### *a*) Zusatz von *m*-Nitrophenol zu Harnstoff.

Menge Harnstoff: 8·0 *g*.

| Zusatz von *m*-Nitrophenol | Gewichtsprozente Harnstoff | Molekülprozente Harnstoff | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|
| 0·000 | 100·0 | 100·0 | 132·0 |
| 0·430 | 94·9 | 97·7 | 129·8 |
| 1·220 | 86·8 | 93·3 | 127·0 |
| 2·173 | 78·7 | 89·8 | 125·0 |
| 3·335 | 70·5 | 84·6 | 122·0 |
| 4·372 | 63·2 | 80·4 | 120·0 |
| 5·963 | 57·2 | 75·8 | 116·0 |
| 7·439 | 51·8 | 71·4 | 112·0 |
| 8·583 | 48·3 | 68·1 | 108·5 |

### *b)* Zusatz von Harnstoff zu *m*-Nitrophenol.

Menge *m*-Nitrophenol: 8·000 *g*.

| Zusatz von Harnstoff | Gewichstprozente Harnstoff | Molekülprozente Harnstoff | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|
| 0·000 | 0·0 | 0·0 | 95·0 |
| 0·319 | 3·8 | 8·4 | 89·5 |
| 0·546 | 6·4 | 13·7 | 85·5 |
| 0·803 | 8·8 | 20·2 | 79·5 |
| 1·267 | 13·7 | 26·9 | 71·0 |
| 1·798 | 18·4 | 34·3 | 74·0 |
| 2·069 | 20·8 | 37·9 | 77·0 |
| 2·549 | 24·5 | 42·9 | 80·0 |
| 2·965 | 27·3 | 46·5 | 80·5 |
| 3·289 | 29·2 | 48·4 | 80·5 |
| 3·607 | 31·0 | 50·9 | 80·5 |
| 4·069 | 33·9 | 54·3 | 88·0 |
| 4·623 | 36·5 | 57·3 | 95·0 |
| 5·513 | 40·8 | 61·6 | 103·0 |
| 7·391 | 48·0 | 68·0 | 111·0 |

## Tabelle 6.

### Lösungsgleichgewicht zwischen Harnstoff und *p*-Nitrophenol.

**a) Zusatz von *p*-Nitrophenol zu Harnstoff.**

Menge Harnstoff: 10·036 *g*.

| Zusatz von *p*-Nitrophenol | Gewichtsprozente Harnstoff | Molekülprozente Harnstoff | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|
| 0·000 | 100·0 | 100·0 | 131·5 |
| 0·342 | 96·7 | 98·7 | 130·0 |
| 1·196 | 89·3 | 94·7 | 127·0 |
| 2·571 | 79·6 | 90·1 | 123·8 |
| 3·320 | 75·1 | 87·4 | 122·0 |
| 4·478 | 69·2 | 84·0 | 119·0 |
| 5·313 | 65·4 | 80·7 | 117·0 |
| 7·773 | 56·4 | 78·9 | 114·0 |
| 8·149 | 55·2 | 77·5 | 106·0 |

**b) Zusatz von Harnstoff zu *p*-Nitrophenol.**

Menge *p*-Nitrophenol: 9·995 *g*.

| Zusatz von Harnstoff | Gewichtsprozente Harnstoff | Molekülprozente Harnstoff | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|
| 0·000 | 0·0 | 0·0 | 111·8 |
| 0·149 | 1·4 | 3·1 | 108·0 |
| 0·375 | 3·6 | 8·0 | 104·0 |
| 0·639 | 6·0 | 13·0 | 98·0 |
| 0·929 | 8·5 | 17·3 | 92·5 |
| 1·272 | 11·3 | 22·8 | 89·5 |
| 1·663 | 14·3 | 27·9 | 99·0 |
| 1·778 | 15·8 | 30·3 | 102·0 |
| 2·017 | 16·7 | 31·7 | 106·5 |
| 2·318 | 18·7 | 34·7 | 110·0 |
| 2·722 | 21·4 | 38·7 | 113·5 |
| 3·297 | 24·8 | 43·3 | 115·0 |
| 3·806 | 27·6 | 46·8 | 116·0 |
| 5·036 | 33·5 | 54·0 | 116·0 |
| 6·490 | 39·4 | 60·0 | 113·5 |

## Tabelle 7.

### Lösungsgleichgewicht zwischen *o*-Nitrophenol und Harnstoff.

#### *a)* Zusatz *o*-Nitrophenol zu Harnstoff.

Menge Harnstoff: 10·062 *g*.

| Zusatz von *o*-Nitrophenol | Gewichtsprozente Harnstoff | Molekülprozente Harnstoff | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|
| 0·000 | 100·0 | 100·0 | 131·5 |
| 0·712 | 97·8 | 99·2 | 128·0 |
| 1·403 | 87·7 | 98·6 | 126·0 |
| 2·874 | 77·7 | 89·1 | 125·0 |
| 3·665 | 73·3 | 86·5 | 124·7 |
| 4·296 | 70·1 | 84·5 | 124·5 |
| 5·366 | 65·2 | 81·7 | 124·5 |
| 6·449 | 60·9 | 74·6 | 124·5 |
| 9·791 | 55·9 | 74·4 | 124·5 |
| 9·939 | 50·3 | 70·3 | 124·8 |

#### *b)* Zusatz Harnstoff zu *o*-Nitrophenol.

Menge *o*-Nitrophenol: 10·055 *g*.

| Zusatz von Harnstoff | Gewichtsprozente Harnstoff | Molekülprozente Harnstoff | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|
| 0·000 | 0·0 | 0·0 | 45·0 |
| 0·221 | 2·2 | 4·9 | 124·0 |
| 1·963 | 18·3 | 34·1 | 126·0 |
| 4·273 | 29·8 | 49·3 | 126·0 |
| 6·970 | 40·9 | 61·3 | 126·0 |
| 9·703 | 49·1 | 69·0 | 126·0 |
| Mischung: *o*-Nitrophenol 10·0 *g* + Harnstoff 0·095 *g*. | | | |
| — | 1·0 | 2·4 | 93·5 |

Wie aus beigefügtem Diagramm ersichtlich, sind in 98·5 Molekülprozenten Harnstoff nur zirka 1·5 Molekülprozente *o*-Nitrophenol und in 97 Molekülprozenten *o*-Nitrophenol nur 3·0 Molekülprozente Harnstoff löslich. Alle übrigen Mischungen weisen zwei flüssige Phasen, gesättigte Lösung von Harnstoff in *o*-Nitrophenol und gesättigte Lösung von *o*-Nitrophenol in Harnstoff auf, aus deren ersterer sich bei der konstanten Temperatur von rund 125° Kristalle von Harnstoff ausscheiden, indem die Menge der zweiten Phase bei erneutem Harnstoff-

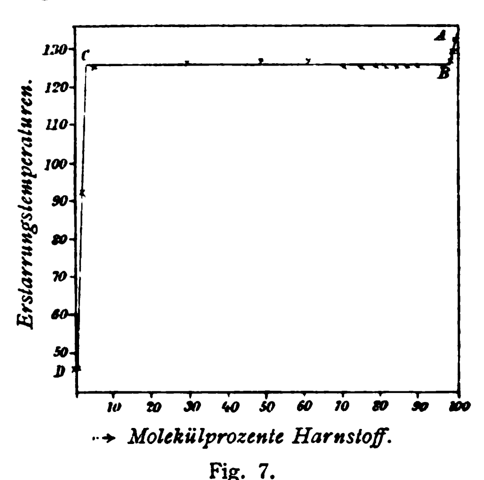



Fig. 7.

Lösungsgleichgewicht zwischen *o*-Nitrophenol und Harnstoff.

zusatz immer mehr abnimmt. Die Theorie würde zwischen einer Zusammensetzung von 0 und 2·4 Molekülprozenten Harnstoff einen eutektischen Punkt fordern. Derselbe liegt in seiner Zusammensetzung, wie sich extrapolatorisch schätzen läßt, so nahe reinem *o*-Nitrophenol, daß seine experimentelle Festlegung allzu große Schwierigkeiten bietet.

### 3. Lösungsgleichgewicht zwischen Naphthalin und den verschiedenen isomeren Dinitrobenzolen.

Von den drei isomeren Dinitrobenzolen hat der eine von uns früher die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Naphthalin und *m*-Dinitrobenzol[1] studiert und gefunden, daß diese beiden

[1] Diese Sitzungsber., Bd. 113, Abt. IIb., Juli 1904.

Stoffe in äquimolekularem Verhältnis eine Verbindung liefern. Es handelte sich nun darum, die beiden anderen Dinitrobenzole auf ihre Additionsfähigkeit zu prüfen. Während das *o*-Dinitrobenzol im Handel leicht zu haben ist und nach dem Umkristallisieren zu den Versuchen ohne weiteres zu verwenden war, wurde das *p*-Dinitrobenzol von uns eigens hergestellt. Es erwies sich am besten, dasselbe durch Behandeln von Chinondioxim mit konzentrierter Salpetersäure zu gewinnen. Zu diesem Zwecke wurde von je 100 *g* Hydrochinon eine kalt gesättigte Lösung hergestellt und dieselbe mit einer konzentrierten Lösung von 200 *g* Hydroxylaminchlorhydrat und 50 *g* Salzsäure versetzt. Aus der bei 24 stündigem Stehen abgeschiedenen dunkelbraunen Reaktionsmasse konnte das Chinondioxim durch Umkristallisieren aus kochendem Wasser in Form gelben kristallinischen Pulvers gewonnen werden. Dieses reine Chinondioxim wurde nun ganz allmählich in die etwa sechs- bis achtfache Menge eisgekühlter, rauchender Salpetersäure (1·52) eingetragen. Nach 24stündigem Stehen wurde kurz erwärmt und das Reaktionsgemisch in kaltes Wasser gegossen. Die sich so ausscheidenden rotgelben Flocken wurden aus Alkohol ein- bis zweimal umkristallisiert und hatten dann einen konstanten Schmelzpunkt von 171°. Betont sei, daß das Chinondioxim gereinigt der Oxydationswirkung der Salpetersäure unterworfen werden muß. Verwendet man ein unreines Produkt, dann tritt beim Eintragen in Salpetersäure leicht Feuererscheinung auf und das mit Wasser gefällte Produkt ist eine ölige Schmiere, aus der nur unter großen Schwierigkeiten und in geringen Mengen *o*-Dinitrobenzol gewonnen werden kann.

Mit diesem so gewonnenen *p*-Dinitrobenzol und dem gereinigten, von Kahlbaum bezogenen *o*-Dinitrobenzol einerseits, Naphthalin andererseits nahmen wir Schmelzkurven in bekannter Weise auf. Die Versuchsresultate geben umstehende Tabellen 8 und 9 und Diagramm Fig. 9 wieder.

Der Verlauf der beiden Schmelzkurven zeigt, daß das *p*-Dinitrobenzol ebenso wie die Metaverbindung mit Naphthalin in äquimolekularem Verhältnis eine Verbindung liefert, was zwischen *o*-Dinitrobenzol und Naphthalin nicht statthat.

## Tabelle 8.

## Lösungsgleichgewicht zwischen *o*-Dinitrobenzol und Naphthalin.

### *a)* Zusatz von Naphthalin zu *o*-Dinitrobenzol.

Menge Naphthalin: 7·000 *g*.

| Zusatz von Naphthalin | Gewichtsprozente *o*-Dinitrobenzol | Molekülprozente *o*-Dinitrobenzol | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|
| 0·000 | 100·0 | 100·0 | 116·0 |
| 0·460 | 93·8 | 92·1 | 112·0 |
| 0·925 | 88·3 | 85·1 | 108·0 |
| 1·330 | 84·0 | 81·9 | 105·0 |
| 1·828 | 79·3 | 74·5 | 101·5 |
| 2·375 | 74·6 | 69·1 | 97·0 |
| 3·132 | 69·1 | 63·0 | 92·5 |
| 3·862 | 64·5 | 58·1 | 89·0 |
| 5·043 | 59·5 | 52·8 | 84·0 |
| 6·164 | 53·2 | 45·9 | 79·0 |
| 7·600 | 47·9 | 41·2 | 74·5 |
| 9·456 | 42·5 | 36·1 | 68·0 |
| 10·993 | 39·0 | 32·7 | 64·0 |
| 12·890 | 35·2 | 29·3 | 63·5 |
| 14·115 | 33·2 | 27·5 | 63·5 |

### *b)* Zusatz von *o*-Dinitrobenzol zu Naphthalin.

Menge Naphtalin: 7·000 *g*.

| Zusatz von *o*-Dinitrobenzol | Gewichtsprozente *o*-Dinitrobenzol | Molekülprozente *o*-Dinitrobenzol | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|
| 0·000 | 0·0 | 0·0 | 80·0 |
| 0·786 | 10·1 | 7·9 | 76·0 |
| 1·343 | 16·1 | 12·7 | 73·5 |
| 2·052 | 22·3 | 18·0 | 71·0 |
| 3·014 | 30·1 | 24·9 | 66·5 |
| 3·592 | 33·9 | 28·1 | 64·0 |
| 4·412 | 38·7 | 32·5 | 62·5 |
| 4·799 | 40·5 | 34·1 | 65·5 |
| 5·174 | 42·5 | 36·0 | 68·0 |

## Tabelle 9.

### Lösungsgleichgewicht zwischen *p*-Dinitrobenzol und Naphthalin.

**a) Zusatz von *p*-Dinitrobenzol zu Naphthalin.**

Menge Naphthalin: 5·0 *g*.

| Zusatz von *p*-Dinitrobenzol | Gewichtsprozente Naphthalin | Molekülprozente Naphthalin | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|
| 0·000 | 100·0 | 10·0 | 80·0 |
| 0·179 | 96·5 | 97·3 | 79·0 |
| 0·486 | 91·1 | 93·0 | 76·5 |
| 1·230 | 80·2 | 85·5 | 95·0 |
| 1·510 | 76·8 | 81·3 | 98·8 |
| 1·912 | 72·3 | 77·5 | 105·3 |
| 2·376 | 67·8 | 73·5 | 109·5 |
| 2·939 | 63·0 | 69·1 | 113·5 |
| 3·769 | 57·0 | 63·5 | 116·0 |
| 4·646 | 51·8 | 58·5 | 116·5 |

**b) Zusatz von Naphthalin zu *p*-Dinitrobenzol.**

Menge Dinitrobenzol: 4·5 *g*.

| Zusatz von Naphthalin | Gewichtsprozente Naphthalin | Molekülprozente Naphthalin | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|
| 0·000 | 0·0 | 0·0 | 170·5 |
| 0·529 | 10·5 | 13·4 | 161·0 |
| 1·420 | 24·0 | 29·3 | 150·0 |
| 3·068 | 40·5 | 47·3 | 130·0 |
| 4·171 | 48·1 | 54·9 | 117·5 |
| 5·131 | 53·3 | 60·0 | 116·5 |

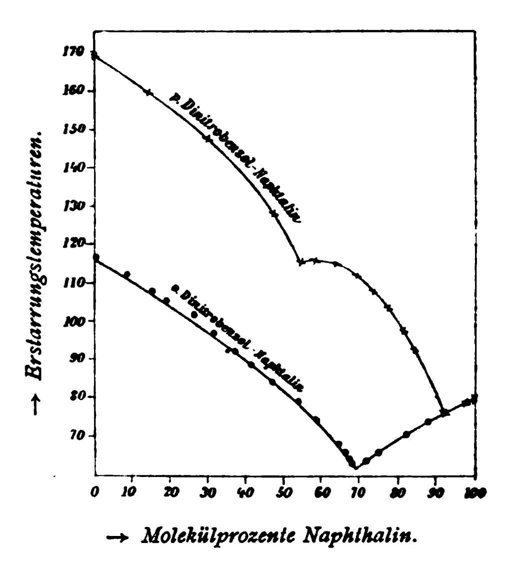



Fig. 8.

Lösungsgleichgewicht zwischen Naphthalin und *p*- und *o*-Dinitrobenzol.

## 4. Lösungsgleichgewicht zwischen Phenol und den drei isomeren Nitranilinen.

Es war von einem gewissen Interesse, zu sehen, ob die Additionsfähigkeit von Anilin Phenol gegenüber beim Eintritt der Nitrogruppe an irgend einer Stelle gewahrt bleibt. Die aufgenommenen Schmelzkurven, die sich aus folgenden, in beistehenden Tabellen verzeichneten Schmelzpunktsbestimmungen konstruieren lassen, ergaben ein negatives Resultat (Tabelle 10, 11, 12 und Fig. 9).

Wie aus dem Verlaufe der Schmelzkurven ersichtlich ist, gibt keines der drei isomeren Nitraniline mit Phenol eine additionelle Verbindung.

## Tabelle 10.

## Lösungsgleichgewicht zwischen *m*-Nitranilin und Phenol.

### *a)* Zusatz von Phenol zu *m*-Nitranilin.

Menge *m*-Nitranilin: 9·592 *g*.

| Zusatz von Phenol | Gewichtsprozente *m*-Nitranilin | Molekülprozente *m*-Nitranilin | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|
| 0·000 | 100·0 | 100·0 | 111·0 |
| 0·424 | 95·7 | 93·8 | 108·5 |
| 0·876 | 91·6 | 88·2 | 105·3 |
| 1·720 | 84·8 | 79·3 | 100·0 |
| 2·521 | 79·2 | 72·1 | 96·0 |
| 3·475 | 73·4 | 65·3 | 91·3 |
| 4·590 | 67·6 | 58·7 | 86·0 |
| 5·840 | 62·2 | 52·9 | 81·0 |
| 7·023 | 57·8 | 48·3 | 77·5 |
| 8·633 | 52·6 | 43·1 | 72·4 |
| 10·415 | 47·9 | 38·5 | 67·2 |

### *b)* Zusatz von *m*-Nitranilin zu Phenol.

Menge Phenol: 8·575 *g*.

| Zusatz von *m*-Nitranilin | Gewichtsprozente *m*-Nitranilin | Molekülprozente *m*-Nitranilin | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|
| 0·000 | 0·0 | 0·0 | 40·5 |
| 0·355 | 4·0 | 2·7 | 38·5 |
| 1·368 | 13·8 | 10·1 | 33·0 |
| 2·365 | 21·6 | 15·7 | 28·8 |
| 3·581 | 29·5 | 22·1 | 41·0 |
| 4·461 | 34·2 | 26·2 | 49·8 |
| 5·143 | 37·5 | 29·0 | 55·0 |
| 6·093 | 41·5 | 32·6 | 59·3 |
| 6·856 | 44·4 | 35·2 | 63·5 |
| 7·786 | 47·6 | 38·3 | 66·5 |
| 8·754 | 50·5 | 41·0 | 69·8 |

## Tabelle 11.

### Lösungsgleichgewicht zwischen *o*-Nitranilin und Phenol.

**a) Zusatz von Phenol zu *o*-Nitranilin.**

Menge *o*-Nitranilin: 8·000 *g*.

| Zusatz von Phenol | Gewichtsprozente *o*-Nitranilin | Molekülprozente *o*-Nitranilin | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|
| 0·000 | 100·0 | 100·0 | 68·0 |
| 0·965 | 89·2 | 85·5 | 58·0 |
| 1·718 | 82·3 | 75·9 | 51·0 |
| 2·572 | 75·7 | 67·9 | 46·5 |
| 3·540 | 69·3 | 60·6 | 40·0 |
| 4·883 | 62·1 | 52·8 | 33·5 |
| 6·060 | 56·9 | 47·3 | 28·0 |
| 7·910 | 51·5 | 42·0 | 18·8 |

**b) Zusatz von *o*-Nitranilin zu Phenol.**

Menge Phenol: 7·881 *g*.

| Zusatz von *o*-Nitranilin | Gewichtsprozente *o*-Nitranilin | Molekülprozente *o*-Nitranilin | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|
| 0·000 | 0·0 | 0·0 | 40·5 |
| 0·192 | 2·4 | 1·6 | 39·0 |
| 0·576 | 7·8 | 5·6 | 36·0 |
| 1·381 | 14·9 | 10·7 | 32·0 |
| 2·254 | 22·3 | 16·3 | 28·0 |
| 3·148 | 28·5 | 21·6 | 22·5 |
| 4·267 | 35·2 | 27·0 | 17·0 |
| 5·270 | 40·1 | 31·3 | 13·0 |
| 6·494 | 45·1 | 35·9 | 11·0 |
| 7·976 | 50·3 | 40·8 | 18·3 |

## Tabelle 12.

## Lösungsgleichgewicht zwischen Phenol und *p*-Nitranilin.

### *a)* Zusatz von Phenol zu *p*-Nitranilin.

Menge *p*-Nitranilin: 8·415 *g*.

| Zusatz von Phenol | Gewichtsprozente *p*-Nitranilin | Molekülprozente *p*-Nitranilin | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|
| 0·000 | 100·0 | 100·0 | 147·5 |
| 0·874 | 90·6 | 86·7 | 139·0 |
| 2·244 | 78·9 | 71·7 | 126·5 |
| 3·993 | 69·4 | 60·8 | 115·8 |
| 5·335 | 61·2 | 51·8 | 108·5 |
| 6·411 | 56·7 | 47·1 | 103·5 |
| 8·757 | 49·0 | 39·6 | 93·0 |
| 10·917 | 43·5 | 34·4 | 85·0 |

### *b)* Zusatz von *p*-Nitranilin zu Phenol.

Menge Phenol: 8·175 *g*.

| Zusatz von *p*-Nitranilin | Gewichtsprozente *p*-Nitranilin | Molekülprozente *v*-Nitranilin | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|
| 0·000 | 0·0 | 0·0 | 40·5 |
| 0·498 | 5·7 | 3·5 | 37·0 |
| 1·122 | 12·1 | 8·3 | 34·0 |
| 1·822 | 18·2 | 13·4 | 38·5 |
| 2·454 | 23·1 | 16·9 | 49·5 |
| 2·920 | 26·3 | 19·9 | 55·8 |
| 3·733 | 31·4 | 23·8 | 66·0 |
| 4·697 | 36·5 | 28·0 | 72·0 |
| 5·949 | 42·1 | 33·1 | 81·8 |
| 7·576 | 48·1 | 38·7 | 91·5 |

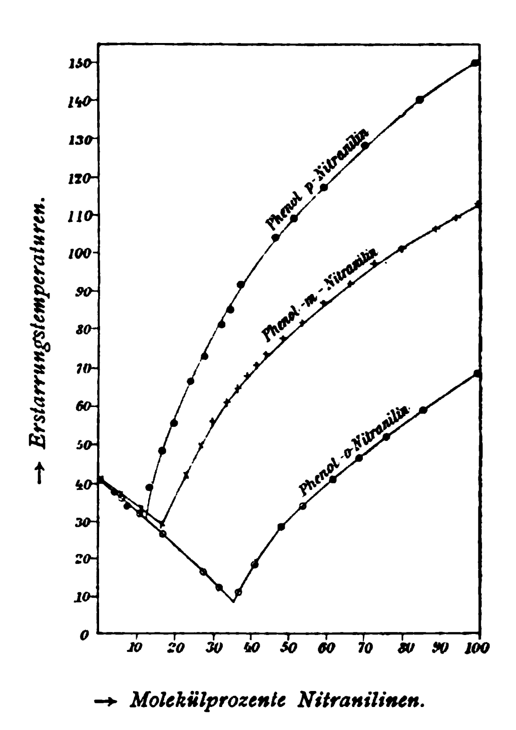



Fig. 9.

Lösungsgleichgewicht zwischen Phenol und den drei isomeren Nitranilinen.

## 5. Lösungsgleichgewicht zwischen Pikrinsäure und den drei isomeren Nitrophenolen.

Ebenso wie der Eintritt der Nitrogruppen in das Anilin dessen Additionsfähigkeit zum Phenol aufhebt, hebt der Eintritt der Nitrogruppe in das Phenol dessen Additionsfähigkeit dem Trinitrophenol, der Pikrinsäure, gegenüber auf.

Wie aus dem beistehenden Versuchsmaterial, das die nachstehende Figur veranschaulicht, zu ersehen ist, gibt keines der drei isomeren Nitrophenole mit Pikrinsäure irgend eine Verbindung (Tabelle 13, 14, 15 und Fig. 10).

## Tabelle 13.

### Lösungsgleichgewicht zwischen Pikrinsäure und *o*-Nitrophenol.

*a)* **Zusatz von Pikrinsäure zu *o*-Nitrophenol.**

Menge *o*-Nitrophenol: 8·000 *g*.

| Zusatz von Pikrinsäure | Gewichtsprozente *o*-Nitrophenol | Molekülprozente *o*-Nitrophenol | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|
| 0·000 | 100·0 | 100·0 | 45·5 |
| 0·648 | 92·7 | 95·4 | 43·0 |
| 1·059 | 88·3 | 92·6 | 41·5 |
| 1·958 | 80·4 | 87·1 | 39·0 |
| 2·968 | 72·9 | 81·6 | 36·0 |
| 3·908 | 67·2 | 77·1 | 34·5 |
| 4·690 | 63·1 | 73·8 | 40·0 |
| 5·360 | 59·9 | 71·1 | 45·5 |
| 6·410 | 55·5 | 67·3 | 52·5 |
| 7·414 | 51·9 | 64·0 | 57·3 |

*b)* **Zusatz von *o*-Nitrophenol zu Pikrinsäure.**

Menge Pikrinsäure: 8·000 *g*.

| Zusatz von *o*-Nitrophenol | Gewichtsprozente *o*-Nitrophenol | Molekülprozente *o*-Nitrophenol | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|
| 0·000 | 0·0 | 0·0 | 120·0 |
| 1·205 | 13·1 | 19·9 | 105·5 |
| 1·935 | 19·5 | 28·5 | 97·5 |
| 3·139 | 26·5 | 37·7 | 87·3 |
| 4·420 | 35·4 | 47·4 | 79·0 |
| 6·273 | 43·9 | 56·3 | 69·0 |
| 9·491 | 54·2 | 66·1 | 55·3 |

## Tabelle 14.

### Lösungsgleichgewicht zwischen Pikrinsäure und *p*-Nitrophenol.

#### *a)* Zusatz von *p*-Nitrophenol zu Pikrinsäure.

Menge Pikrinsäure: 5·50 *g*.

| Zusatz von *p*-Nitrophenol | Gewichtsprozente Pikrinsäure | Molekülprozente Pikrinsäure | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|
| 0·000 | 100·0 | 100·0 | 120·0 |
| 0·415 | 94·0 | 90·4 | 113·5 |
| 0·935 | 87·4 | 80·7 | 107·0 |
| 1·685 | 79·4 | 70·1 | 97·8 |
| 2·429 | 72·8 | 62·0 | 90·5 |
| Mischung von 6·5 *g* Pikrinsäure + 2·429 *g* *p*-Nitrophenol | | | |
| 0·000 | 72·8 | 62·0 | 90·5 |
| 0·420 | 69·5 | 58·1 | 87·0 |
| 0·956 | 65·7 | 53·7 | 83·0 |
| 1·344 | 63·3 | 51·2 | 81·5 |
| 1·914 | 60·6 | 47·7 | 79·0 |
| 2·414 | 57·3 | 44·9 | 81·0 |
| 3·584 | 52·0 | 37·9 | 84·7 |

#### *b)* Zusatz von Pikrinsäure zu *p*-Nitrophenol.

Menge *p*-Nitrophenol: 6·50 *g*.

| Zusatz von Pikrinsäure | Gewichtsprozente Pikrinsäure | Molekülprozente Pikrinsäure | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|
| 0·000 | 0·0 | 0·0 | 113·0 |
| 0·218 | 3·3 | 2·0 | 112·0 |
| 0·977 | 13·1 | 8·4 | 107·0 |
| 1·721 | 20·9 | 13·7 | 103·0 |
| 2·691 | 29·3 | 20·1 | 98·0 |
| 4·210 | 39·3 | 28·2 | 92·5 |
| 5·116 | 44·1 | 32·4 | 89·8 |
| 6·503 | 50·0 | 37·8 | 85·5 |
| 7·387 | 53·2 | 40·8 | 83·4 |
| 7·694 | 54·2 | 41·8 | 82·8 |

Tabelle 15.

**Lösungsgleichgewicht zwischen Pikrinsäure und *m*-Nitrophenol.**

***a)* Zusatz von Pikrinsäure zu *m*-Nitrophenol.**

Menge *m*-Nitrophenol: 6·000 *g*.

| Zusatz von Pikrinsäure | Gewichtsprozente *m*-Nitrophenol | Molekülprozente *m*-Nitrophenol | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|
| 0·000 | 100·0 | 100·0 | 94·5 |
| 0·821 | 88·0 | 92·4 | 91·3 |
| 1·945 | 75·5 | 83·6 | 86·3 |
| 3·367 | 64·0 | 74·5 | 81·0 |
| 4·079 | 59·5 | 70·7 | 79·0 |
| 5 235 | 53·4 | 65·3 | 76·5 |
| 6·944 | 46·4 | 58·8 | 72·8 |
| 9·147 | 39·6 | 51·9 | 76·5 |

***b)* Zusatz von *m*-Nitrophenol zu Pikrinsäure.**

Menge Pikrinsäure: 6·500 *g*.

| Zusatz von *m*-Nitrophenol | Gewichtsprozente *m*-Nitrophenol | Molekülprozente *m*-Nitrophenol | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|
| 0·000 | 0·0 | 0·0 | 120·0 |
| 0·340 | 5·0 | 7·9 | 114·5 |
| 0·872 | 11·8 | 18·1 | 106·0 |
| 1·495 | 18·7 | 27·5 | 99·5 |
| 2·313 | 26·3 | 37·0 | 91·5 |
| 3·565 | 35·5 | 47·6 | 81·5 |
| 4·583 | 41·3 | 53·7 | 74·3 |
| 5·175 | 44·4 | 56·9 | 71·0 |

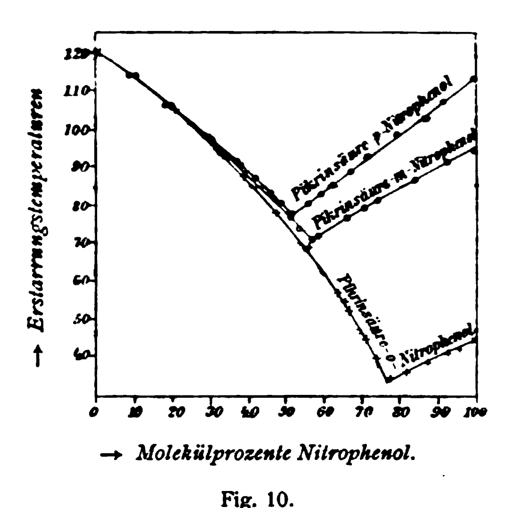



Fig. 10.

Lösungsgleichgewicht zwischen den drei isomeren Nitrophenolen und Pikrinsäure.

## 6. Lösungsgleichgewicht zwischen Anilin und den drei isomeren Dinitrobenzolen.

Wie der eine von uns in der ersten Mitteilung berichtete, gibt das *m*-Dinitrobenzol mit Anilin eine Verbindung im äquimolekularen Verhältnis. Wie aus beistehenden Versuchsergebnissen zu erschließen ist, gibt weder das *o*- noch das *p*-Dinitrobenzol mit Anilin eine Verbindung. Das Schmelzdiagramm zwischen *p*-Dinitrobenzol und Anilin konnte zwar nicht ganz vollständig gegeben werden, allein im Falle des Auftretens einer Verbindung müßte der Knick oder das Maximum des Schmelzdiagramms in dem mitgeteilten Teil der Schmelzkurve auftreten. Da dies nicht statthat, kann kein Zweifel an der Nichtexistenz irgend einer Verbindung sein (Tabelle 16, 17 und Fig. 11).

## Tabelle 16.

### Lösungsgleichgewicht zwischen *o*-Dinitrobenzol und Anilin.

#### *a)* Zusatz von Anilin zu *o*-Dinitrobenzol.

Menge *o*-Dinitrobenzol: 7·000 *g*.

| Zusatz von Anilin | Gewichtsprozente *o*-Dinitrobenzol | Molekülprozente *o*-Dinitrobenzol | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|
| 0·000 | 100·0 | 100·0 | 116·5 |
| 0·570 | 92·5 | 82·9 | 108·0 |
| 2·167 | 76·4 | 64·2 | 92·0 |
| 2·899 | 70·7 | 57·0 | 86·0 |
| 3·895 | 64·3 | 50·0 | 79·0 |
| 4·829 | 59·2 | 44·5 | 73·0 |
| 6·230 | 53·0 | 38·4 | 66·0 |
| 7·575 | 48·0 | 33·9 | 60·5 |
| 9·500 | 42·4 | 29·0 | 54·0 |
| 11·377 | 38·1 | 25·4 | 48·5 |
| 13·238 | 34·6 | 22·7 | 43·5 |
| 15·240 | 31·5 | 20·3 | 40·0 |

#### *b)* Zusatz von *o*-Dinitrobenzol zu Anilin.

Menge Anilin: 8·335 *g*.

| Zusatz von *o*-Dinitrobenzol | Gewichtsprozente *o*-Dinitrobenzol | Molekülprozente *o*-Dinitrobenzol | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|
| 0·000 | 0·0 | 0·0 | — 5·5 |
| 0·213 | 2·5 | 1·4 | — 6·5 |
| 0·543 | 6·1 | 3·5 | — 8·5 |
| 0·807 | 8·9 | 5·1 | — 6·0 |
| 1·289 | 13·4 | 7·9 | + 5·3 |
| 1·630 | 16·4 | 9·7 | 12·0 |
| 2·185 | 20·8 | 12·7 | 22·5 |
| 2·856 | 25·5 | 15·9 | 29·8 |
| 3·706 | 30·8 | 19·8 | 37·0 |
| 4·739 | 36·2 | 23·9 | 46·5 |

## Tabelle 17.

### Lösungsgleichgewicht zwischen *p*-Dinitrobenzol und Anilin.

**a) Zusatz von Anilin zu *p*-Dinitrobenzol.**

Mol. Mischungsmenge: *p*-Dinitrobenzol 3·000 *g* + Anilin 1·665 *g*.

| Zusatz von Anilin | Gewichtsprozente *p*-Dinitrobenzol | Molekülprozente *p*-Dinitrobenzol | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|
| 0·000 | 64·3 | 50·9 | 129·0 |
| 0·590 | 57·1 | 42·4 | 117·0 |
| 0·947 | 53·5 | 39·1 | 112·0 |
| 1·230 | 50·9 | 35·9 | 106·0 |
| 1·513 | 48·6 | 34·4 | 102·0 |
| 2·260 | 43·3 | 29·4 | 91·0 |
| 3·045 | 38·9 | 26·1 | 83·5 |
| 4·037 | 34·5 | 22·6 | 72·0 |
| 7·036 | 25·6 | 16·4 | 58·5 |
| 10·072 | 20·4 | 12·5 | 36·5 |
| 15·235 | 15·1 | 9·0 | 15·0 |

**b) Zusatz von *p*-Dinitrobenzol zu Anilin.**

Mischung: 1·58 *g* Anilin + 2·37 *g* *p*-Dinitrobenzol.

| Zusatz von Dinitrobenzol | Gewichtsprozente *p*-Dinitrobenzol | Molekülprozente *p*-Dinitrobenzol | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|
| 0·000 | 60·0 | 45·4 | 122·0 |
| 0·304 | 62·9 | 48·4 | 127·0 |
| 0·609 | 65·4 | 51·1 | 131·0 |
| 0·893 | 67·4 | 53·4 | 134·0 |
| 1·299 | 69·9 | 56·2 | 138·5 |
| 1·779 | 72·4 | 59·2 | 141·0 |
| 2·105 | 73·9 | 61·0 | 143·5 |

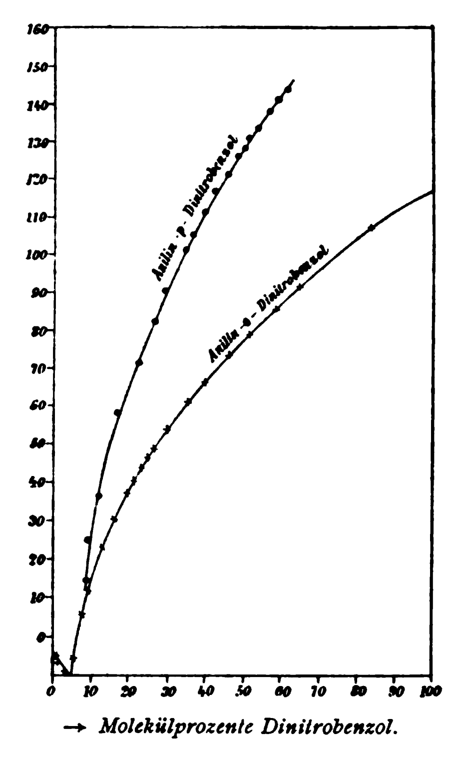



Fig. 11.

Lösungsgleichgewicht zwischen Anilin und *p*- und *o*-Dinitrobenzol.

## 7. Lösungsgleichgewicht zwischen Naphthalin oder Anilin und *m*- und *p*-Chlorbenzol.

Es war nun von einem gewissen Interesse, zu untersuchen, ob und in welchem Grade die Additionsfähigkeit geändert würde, wenn in den Dinitrobenzolen eine Nitrogruppe durch einen anderen negativen Substituenten ersetzt würde. In diesem Sinne wurde das Lösungsgleichgewicht zwischen den Chlornitrobenzolen und Naphthalin und Anilin untersucht. Von den drei Chlornitrobenzolen konnte jedoch nur die Meta- und die Paraverbindung zur Untersuchung gelangen, da die Orthoverbindung trotz vielseitiger Bemühungen nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Die Versuchsergebnisse sind im folgenden mitgeteilt (Tabelle 18, 19 und Fig. 12; Tabelle 20, 21 und Fig. 13).

## Tabelle 18.

### Lösungsgleichgewicht zwischen Chlor-*p*-nitrobenzol und Naphthalin.

**a) Zusatz von Naphthalin zu Chlor-*p*-nitrobenzol.**

Menge Chlor-*p*-nitrobenzol: 6·5 *g*.

| Zusatz von Naphthalin | Gewichtsprozente Chlor-*p*-nitrobenzol | Molekülprozente Chlor-*p*-nitrobenzol | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|
| 0·000 | 100·0 | 100·0 | 81·5 |
| 0·307 | 95·5 | 94·0 | 79·0 |
| 1·049 | 86·1 | 82·1 | 71·0 |
| 1·708 | 79·2 | 69·9 | 61·0 |
| 3·114 | 67·6 | 59·6 | 53·0 |
| 3·672 | 63·9 | 57·0 | 49·5 |
| 4·562 | 58·8 | 51·6 | 43·8 |
| 6·615 | 49·5 | 42·3 | 46·5 |

**b) Zusatz von Chlor-*p*-nitrobenzol zu Naphthalin.**

Menge Naphthalin: 7·000 *g*.

| Zusatz von Chlor-*p*-nitrobenzol | Gewichtsprozente Chlor-*p*-nitrobenzol | Molekülprozente Chlor-*p*-nitrobenzol | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|
| 0·000 | 0·0 | 0·0 | 80·0 |
| 0·558 | 7·4 | 5·6 | 76·5 |
| 1·501 | 17·1 | 13·9 | 71·0 |
| 2·936 | 29·6 | 24·0 | 63·0 |
| 4·523 | 39·2 | 32·6 | 56·0 |
| 6·095 | 46·6 | 39·6 | 49·0 |

## Tabelle 19.

## Lösungsgleichgewicht zwischen *m*-Chlornitrobenzol und Naphthalin.

### *a)* Zusatz von Naphthalin zu *m*-Chlornitrobenzol.

Menge *m*-Chlornitrobenzol: 6·5 *g*.

| Zusatz von Naphthalin | Gewichtsprozente *m*-Chlornitrobenzol | Molekülprozente *m*-Chlornitrobenzol | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|
| 0·000 | 100·0 | 100·0 | 43·5 |
| 0·264 | 96·0 | 94·8 | 41·3 |
| 0·893 | 87·9 | 84·4 | 37·3 |
| 1·791 | 78·4 | 73·1 | 31·0 |
| 2·681 | 70·8 | 64·5 | 23·0 |
| 3·598 | 64·3 | 57·4 | 31·5 |
| 3·836 | 62·9 | 55·9 | 33·5 |
| 4·415 | 59·5 | 52·4 | 38·0 |
| 5·359 | 54·8 | 47·6 | 42·5 |
| 6·325 | 50·6 | 43·4 | 46·5 |
| 7·775 | 45·5 | 38·5 | 51·5 |
| 9·219 | 41·3 | 34·5 | 55·0 |

### *b)* Zusatz von *m*-Chlornitrobenzol zu Naphthalin.

Menge Naphthalin: 6·5 *g*.

| Zusatz von *m*-Chlornitrobenzol | Gewichtsprozente *m*-Chlornitrobenzol | Molekülprozente *m*-Chlornitrobenzol | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|
| 0·000 | 0·0 | 0·0 | 80·5 |
| 0·305 | 4·5 | 3·4 | 79·0 |
| 0·957 | 12·8 | 9·9 | 75·0 |
| 1·594 | 17·8 | 13·9 | 70·5 |
| 2·228 | 25·5 | 20·4 | 67·0 |
| 2·855 | 30·5 | 25·7 | 63·5 |
| 3·495 | 35·0 | 28·7 | 60·0 |

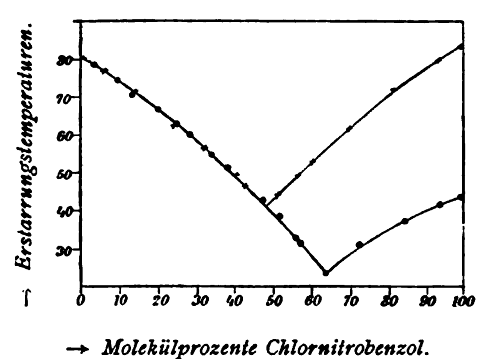



Fig. 12.

Lösungsgleichgewicht zwischen Naphthalin und *m*- und *p*-Chlornitrobenzol.

## Tabelle 20.

## Lösungsgleichgewicht zwischen Chlor-*p*-nitrobenzol und Anilin.

**a) Zusatz von Anilin zu Chlor-*p*-nitrobenzol.**

Menge Chlor-*p*-nitrobenzol: 7·0 *g*.

| Zusatz von Anilin | Gewichtsprozente Chlor-*p*-nitrobenzol | Molekülprozente Chlor-*p*-nitrobenzol | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|
| 0·000 | 100·0 | 100·0 | 82·5 |
| 0·485 | 93·5 | 88·6 | 77·0 |
| 1·859 | 79·0 | 67·2 | 62·0 |
| 2·487 | 73·8 | 60·5 | 56·5 |
| 3·725 | 65·8 | 50·5 | 46·5 |
| 4·722 | 59·7 | 44·7 | 39·0 |
| 6·377 | 52·3 | 36·9 | 29·5 |
| 8·289 | 45·8 | 31·5 | 20·5 |

*b)* **Zusatz von Chlor-*p*-nitrobenzol zu Anilin.**

Menge Anilin: 6·440 *g*.

| Zusatz von Chlor-*p*-nitrobenzol | Gewichts-prozente Chlor-*p*-nitrobenzol | Molekül-prozente Chlor-*p*-nitrobenzol | Galvano-meter-ausschlag | Schmelz-punkt |
|---|---|---|---|---|
| 0·000 | 0·0 | 0·0 | — 17·0 | — 6·3 |
| 1·183 | 15·5 | 9·1 | — 27·0 | — 10·0 |
| 1·770 | 21·5 | 13·0 | — 34·0 | — 12·6 |
| 3·133 | 32·7 | 20·9 | — 0·7 | — 2·5 |
| 4·329 | 40·1 | 26·7 | + 27·0 | + 10·0 |
| 5·677 | 44·8 | 31·4 | + 51·0 | + 19·0 |

Tabelle 21.

**Lösungsgleichgewicht zwischen *m*-Chlornitrobenzol und Anilin.**

*a)* **Zusatz von Anilin.**

Menge *m*-Chlornitrobenzol: 5·000 *g*.

| Zusatz von Anilin | Gewichtsprozente *m*-Chlor-nitrobenzol | Molekülprozente *m*-Chlor-nitrobenzol | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|
| 0·000 | 100·0 | 100·0 | 43·0 |
| 0·350 | 93·5 | 88·6 | 39·5 |
| 1·032 | 82·0 | 72·0 | 32·0 |
| 1·628 | 75·4 | 62·5 | 27·0 |
| 2·268 | 68·8 | 54·6 | 23·0 |
| 2·916 | 63·2 | 48·9 | 19·5 |
| 4·107 | 54·9 | 39·8 | 13·0 |
| 4·997 | 50·0 | 35·2 | 9·0 |
| 6·143 | 44·9 | 30·7 | 6·0 |
| 7·090 | 41·4 | 27·7 | 3·0 |
| 8·540 | 36·1 | 23·9 | — 1·0 |

*b)* **Zusatz von *m*-Chlornitrobenzol.**

**Menge Anilin: 5·713 *g*.**

| Zusatz von *m*-Chlor-nitrobenzol | Gewichts-prozente *m*-Chlor-nitrobenzol | Molekül-prozente *m* Chlor-nitrobenzol | Galvano-meter-ausschlag | Schmelz-punkt |
|---|---|---|---|---|
| 0·000 | 0·0 | 0·0 | — 17·0 | — 6·3 |
| 0·636 | 10·0 | 5·7 | — 22·0 | — 8·2 |
| 1·486 | 20·7 | 12·4 | — 32·0 | — 12·0 |
| 2·516 | 30·6 | 19·3 | — 10·5 | — 4·0 |
| 3·454 | 37·7 | 24·7 | + 1·0 | + 0·3 |

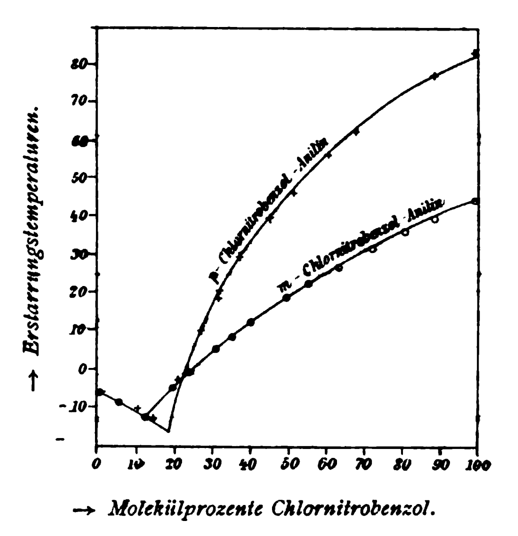



Fig. 13.

Lösungsgleichgewicht zwischen Anilin und *m*- und *p*-Chlornitrobenzol.

Aus dem Verlaufe der abgebildeten Schmelzlinien ist ersichtlich, daß die untersuchten Chlornitrobenzole — nach Obigem dürfte für die *o*-Verbindung umsomehr das gleiche gelten — weder mit Naphthalin noch mit Anilin additionelle Verbindungen liefern. Ersatz einer Nitrogruppe durch Chlor hebt also die Additionsfähigkeit der Dinitrobenzole auf.

## 8. Lösungsgleichgewicht zwischen Anilin und den drei Dioxybenzolen.

Wie die beistehenden Versuchsergebnisse zeigen, gibt sowohl das *o*- als auch das *p*-Dioxybenzol, das Brenzkatechin wie das Hydrochinon mit Anilin additionelle Verbindungen (Tabelle 22, 23 und Fig. 14).

Während der Verlauf des Schmelzdiagramms zwischen Anilin und Brenzkatechin dafür spricht, daß diese beiden Stoffe in äquimolekularem Verhältnis zu einer Verbindung von einem Schmelzpunkt von 39° zusammentreten, zeigt das Schmelzdiagramm zwischen Anilin und Hydrochinon nicht wie die beiden erstgenanntem Stoffe bei 50 Molekülprozenten, sondern bei 66·6 Molekülprozenten Anilin einen ausgezeichneten Punkt.

Tabelle 22.

**Lösungsgleichgewicht zwischen Hydrochinon und Anilin.**

***a)* Zusatz von Anilin zu Hydrochinon.**

Molek. Mischung: 4·611 *g* Anilin + 5·430 *g* Hydrochinon.

| Zusatz von Anilin | Gewichtsprozente Anilin | Molekülprozente Anilin | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|
| 0·000 | 45·8 | 50·0 | 126·0 |
| 0·642 | 49·2 | 53·4 | 121·0 |
| 3·956 | 61·2 | 65·1 | 95·0 |
| 9·012 | 71·5 | 74·8 | 88·5 |
| 13·112 | 76·5 | 79·5 | 87·5 |
| Molek. Mischung: 4·61 *g* Anilin + 5·43 *g* Hydrochinon | | | |
| 0·000 | 45·8 | 50·0 | 126·0 |
| 5·945 | 66·0 | 69·7 | 89·0 |
| 9·012 | 71·5 | 74·8 | 88·5 |
| 13·112 | 76·5 | 79·5 | 87·0 |

| Zusatz von Anilin | Gowichtsprozente Anilin | Molekülprozente Anilin | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|
| Molek. Mischung: 4·305 *g* Anilin + 3·04 *g* Hydrochinon | | | |
| 0·000 | 58·6 | 62·3 | 100·0 |
| 0·444 | 61·0 | 64·9 | 94·5 |
| 1·108 | 64·1 | 67·8 | 88·5 |
| 3·671 | 72·4 | 75·3 | 87·5 |
| 5·378 | 76·1 | 78·9 | 86·5 |
| 10·449 | 82·9 | 85·0 | 81·0 |

***b)* Zusatz von Hydrochinon zu Anilin.**

Menge Anilin: 8·548 *g*.

| Zusatz von Hydrochinon | Gewichtsprozente Anilin | Molekülprozente Anilin | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|
| 1·000 | 100·0 | 100·0 | — 6·5 |
| 0·324 | 96·4 | 96·9 | + 54·5 |
| 0·453 | 94·9 | 95·7 | 63·0 |
| 0·693 | 92·5 | 93·6 | 68·5 |
| 0·918 | 90·3 | 91·6 | 73·5 |
| 1·226 | 87·5 | 89·3 | 76·5 |
| 1·656 | 83·8 | 85·9 | 81·0 |
| 2·486 | 79·3 | 81·9 | 85·0 |
| 3·551 | 70·6 | 73·9 | 88·0 |
| 4·551 | 65·2 | 68·9 | 88·5 |
| Molek. Mischung: 5·73 *g* Anilin + 6·78 *g* Hydrochinon | | | |
| 0·000 | 45·8 | 50·0 | 126·0 |
| 0·874 | 42·8 | 46·9 | 131·0 |
| 2·015 | 39·5 | 44·1 | 135·0 |
| 3·160 | 36·5 | 40·7 | 138·0 |
| 5·728 | 31·5 | 35·2 | 144·0 |

# Tabelle 23.

## Lösungsgleichgewicht zwischen Brenzkatechin und Anilin.

### *a)* Zusatz von Anilin zu Brenzkatechin.

Menge Brenzkatechin: 10·544 *g*.

| Zusatz von Anilin | Gewichtsprozente Anilin | Molekülprozente Anilin | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|
| 0·000 | 0·0 | 0·0 | 105·0 |
| 0·820 | 7·2 | 8·4 | 100·0 |
| 2·298 | 17·9 | 20·5 | 91·5 |
| 3·698 | 26·0 | 29·4 | 82·5 |
| 4·906 | 31·8 | 35·5 | 74·0 |
| 6·071 | 36·7 | 40·9 | 68·0 |
| 7·817 | 42·6 | 46·7 | 56·0 |
| 10·030 | 48·8 | 53·0 | 39·0 |
| 13·080 | 55·4 | 59·5 | 37·0 |
| 17·192 | 62·0 | 66·0 | 32·0 |

### *b)* Zusatz von Brenzkatechin zu Anilin.

Menge Anilin: 9·704 *g*.

| Zusatz von Brenzkatechin | Gewichtsprozente Anilin | Molekülprozente Anilin | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|
| 0·000 | 100·0 | 100·0 | — 6·3 |
| 0·592 | 94·2 | 95·0 | — 9·0 |
| 2·148 | 81·9 | 84·3 | — 5·0 |
| 3·027 | 76·4 | 79·5 | + 4·8 |
| 3·715 | 72·3 | 75·5 | + 14·0 |
| 4·242 | 69·6 | 73·0 | 21·0 |
| 4·888 | 66·5 | 70·1 | 26·0 |
| 5·904 | 62·2 | 66·1 | 31·0 |
| 6·706 | 59·1 | 63·1 | 34·0 |
| 7·944 | 55·0 | 59·1 | 37·0 |

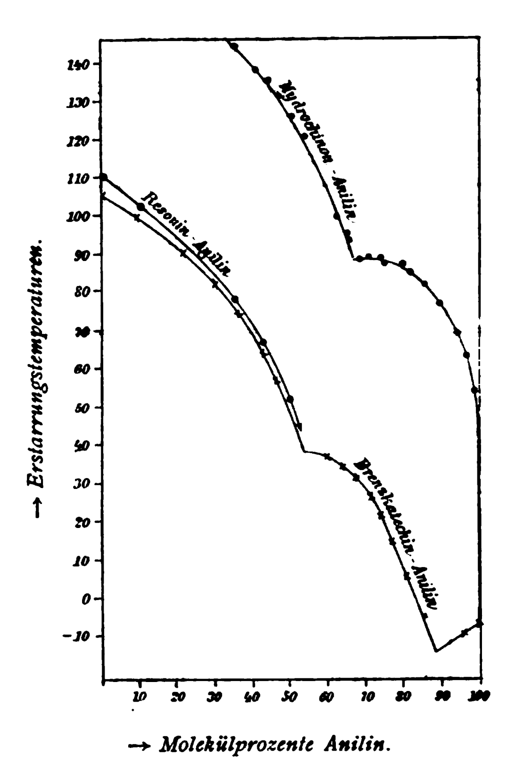



Fig. 14.

Lösungsgleichgewicht zwischen Anilin und den drei Dioxybenzolen.

Es spricht dies also dafür, daß 2 Moleküle Anilin und 1 Molekül Hydrochinon zu einer Verbindung zusammentreten.

Was das *m*-Dioxybenzol, das Resorcin, anlangt, so konnte ein Schmelzdiagramm zwischen diesem und Anilin vollständigerweise nicht gegeben werden. Eine Schmelze von 50 Molekülprozenten Anilin und 50 Molekülprozenten Brenzkatechin konnte trotz Impfens mit Kristallen von Brenzkatechin bei weiterem Zusatz von Anilin nicht zum Erstarren gebracht werden. Das gleiche war der Fall beim Zusatz von Brenzkatechin zu einer Schmelze der Zusammensetzung von 11·3 Molekülprozenten Brenzkatechin und 88·7 Molekülprozenten Anilin. Auch hier wirkte Impfen von Anilinkristallen nicht

Der Umstand, daß diese genannten Kristallkeime unwirksam waren, läßt schließen, daß Mischungen von einer Zusammensetzung von 50 bis 88·7 Molekülprozenten Anilin beim Abkühlen weder Brenzkatechin noch Anilin, sondern eine neue Phase, also Kristalle einer Verbindung von Resorcin und Anilin ausscheiden, auf deren unterkühlten Schmelzfluß Kristalle der Einzelkomponenten wirkungslos sind.

Es ist deshalb wahrscheinlich, daß also alle drei isomeren Dioxybenzole mit Anilin additionelle Verbindungen liefern. Jedenfalls wird es aber zur Sicherstellung dieser Frage wünschenswert sein, die Existenz einer Verbindung Resorcin-Anilin mittels anderer Methoden einwandfrei nachzuweisen.

Tabelle 24.

**Lösungsgleichgewicht zwischen Resorcin und Anilin.**

***a)* Zusatz von Anilin zu Resorcin.**

Menge Resorcin: 8·689 *g*.

| Zusatz von Anilin | Gewichtsprozente Resorcin | Molekülprozente Resorcin | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|
| 0·000 | 100·0 | 100·0 | 110·0 |
| 1·073 | 91·1 | 89·6 | 102·0 |
| 2·606 | 76·9 | 73·8 | 89·5 |
| 4·008 | 68·4 | 64·7 | 77·5 |
| 5·648 | 61·0 | 56·8 | 65·0 |
| 7·266 | 54·5 | 50·3 | 50·0 |
| Bei weiterem Zusatz von Anilin war kein Erstarren mehr zu beobachten. | | | |

***b)* Zusatz von Resorcin zu Anilin.**

Menge Anilin: 5·492 *g*.

| Zusatz von Brenzkatechin | Gewichtsprozente Brenzkatechin | Molekülprozente Brenzkatechin | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|
| 0·000 | 0·0 | 0·0 | — 6·0 |
| 0·830 | 13·1 | 11·3 | kein Erstarren |

## 9. Lösungsgleichgewicht zwischen Naphthalin und verschiedenen Dinitrotoluolen.

α) Wie der eine von uns in der ersten Mitteilung berichtete, gibt das 1, 2, 4-Dinitrotoluol mit Naphthalin in äquimolekularem Verhältnis eine Verbindung.

β) Das 1, 2, 6-Dinitrotoluol ist im Handel zu beziehen und wurde durch Umkristallisieren gereinigt, bis es konstanten Schmelzpunkt hatte. Das aufgenommene Schmelzdiagramm zeigte, daß dieses Dinitrotoluol mit Naphthalin keine Verbindung liefert. Das Diagramm stellt zwei sich schneidende, leicht gekrümmte Gerade ohne irgend welches Maximum oder Knick dar (Tabelle 25, Fig. 15).

Tabelle 25.

**Lösungsgleichgewicht zwischen Dinitrotoluol (1, 2, 6-) und Naphthalin.**

***a) Zusatz von Naphthalin zu Dinitrotoluol.***

Menge Dinitrotoluol: 8·000 *g*.

| Zusatz von Naphthalin | Gewichtsprozente Dinitrotoluol | Molekülprozente Dinitrotoluol | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|
| 0·000 | 100·1 | 100·0 | 62·0 |
| 0·581 | 93·2 | 90·6 | 57·0 |
| 1·387 | 85·2 | 80·1 | 51·0 |
| 2·324 | 77·5 | 70·3 | 42·5 |
| 3·872 | 70·3 | 62·5 | 37·8 |
| 4·056 | 66·3 | 58·1 | 35·0 |
| 5·137 | 60·9 | 52·3 | 41·5 |
| 5·795 | 58·0 | 49·2 | 44·5 |
| 6·327 | 55·8 | 47·0 | 46·5 |
| 6·825 | 53·9 | 45·2 | 47·5 |
| 7·317 | 52·2 | 43·5 | 49·8 |
| 7·851 | 50·5 | 41·8 | 51·5 |
| 8·619 | 48·1 | 39·4 | 53·8 |

*b)* **Zusatz von Dinitrotoluol zu Naphthalin.**

Menge Naphthalin: 8·000 *g*.

| Zusatz von Dinitrotoluol | Gewichtsprozente Dinitrotoluol | Molekülprozente Dinitrotoluol | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|
| 0·000 | 0·0 | 0·0 | 80·0 |
| 0·643 | 7·4 | 5·3 | 77·0 |
| 1·693 | 17·4 | 12·9 | 72·0 |
| 2·980 | 27·3 | 21·3 | 67·5 |
| 4·263 | 34·9 | 27·4 | 62·3 |
| 5·415 | 40·3 | 32·2 | 59·0 |
| 7·015 | 46·6 | 38·0 | 54·0 |
| 8·533 | 51·5 | 42·8 | 48·8 |

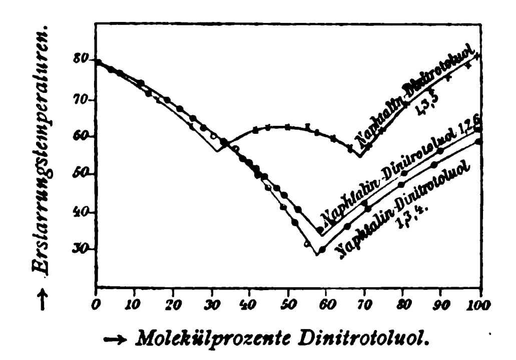



Fig. 15.

Lösungsgleichgewicht zwischen Naphthalin und den drei isomeren Dinitrotoluolen.

γ) Das gleiche ist der Fall zwischen Naphthalin und dem 1, 3, 4-Dinitrotoluol, wie aus den mitgeteilten Versuchsdaten (Tabelle 26) zu ersehen ist. Das verwendete 1, 3, 4-Dinitrotoluol wurde selbst hergestellt nach der Vorschrift von Beilstein.[1]

Zu diesem Zwecke wurden je 100 *g* käufliches *m*-Nitrotoluol langsam in ein Gemisch von 75 *g* Salpetersäure (spez.

[1] Beilstein, Handb. der organ. Chemie, Bd. II, p. 93, 3. Aufl., 1896.

## Tabelle 26.

## Lösungsgleichgewicht zwischen Dinitrotoluol (1, 3, 4) und Naphthalin.

### *a)* Zusatz von Naphthalin zu Dinitrotoluol.

Menge Dinitrotoluol: 7·000 *g*.

| Zusatz von Naphthalin | Gewichtsprozente Dinitrotoluol | Molekülprozente Dinitrotoluol | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|
| 0·000 | 100·0 | 100·0 | 59·0 |
| 0·732 | 90·5 | 88·6 | 52·5 |
| 1·265 | 84·7 | 79·5 | 47·0 |
| 1·964 | 78·1 | 71·5 | 41·0 |
| 2·544 | 73·4 | 65·9 | 36·5 |
| 3·320 | 67·8 | 59·6 | 31·0 |
| 3·905 | 64·1 | 55·5 | 32·5 |
| 4·652 | 60·1 | 51·4 | 38·0 |
| 5·306 | 56·9 | 48·1 | 42·0 |
| 6·034 | 53·7 | 44·9 | 46·5 |
| 6·971 | 50·1 | 41·4 | 50·0 |
| 8·969 | 43·6 | 35·2 | 56·5 |

### *b)* Zusatz von Dinitrotoluol zu Naphthalin.

Menge Naphthalin: 7·0 *g*.

| Zusatz von Dinitrotoluol | Gewichtsprozente Dinitrotoluol | Molekülprozente Dinitrotoluol | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|
| 0·000 | 0·0 | 0·0 | 80·3 |
| 0·380 | 5·2 | 3·8 | 78·5 |
| 1·278 | 15·5 | 11·7 | 74·5 |
| 2·307 | 24·8 | 18·8 | 70·5 |
| 3·307 | 32·1 | 24·9 | 65·0 |
| 4·344 | 38·3 | 30·4 | 60·5 |
| 4·882 | 41·1 | 32·8 | 59·0 |

Gew. 1·5) und 150 *g* konzentrierter Schwefelsäure unter stetem Schütteln eingetragen und dann längere Zeit bei einer Temperatur von zirka 90° unter zeitweiligem Umschütteln stehen gelassen. Hiebei mußte darauf geachtet werden, daß die Temperatur der Reaktionsmasse 95° niemals überstieg. Schließlich wurde das Reaktionsprodukt in kaltes Wasser eingegossen und die sich abscheidende ölige Masse der Wasserdampfdestillation unterworfen. Aus dem Rückstand kristallisierte nach einiger Zeit das 1, 3, 4-Dinitrotoluol in Form seidenglänzender Nadeln aus. Durch Umkristallisieren aus Alkohol konnte das Dinitrotoluol nun gereinigt werden, bis es konstanten Schmelzpunkt von 60° hatte.[1]

δ) Unter den genannten drei Dinitrotoluolen war nur noch das 1, 3, 5 Dinitrotoluol in halbwegs größerem Maßstabe herzustellen.

Nach den Angaben von Beilstein und Kuhlberg[2] wurde das im Handel erhältliche *p*-Acettoluid durch Eintragen in die zirka vierfache Menge in Eis-Kochsalz-Kältemischung gekühlte Salpetersäure (49° B.) nitriert. Das Dinitroacettoluid wurde durch Eiswasser ausgefällt, mit Äther gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Es hatte in Übereinstimmung mit den Literaturangaben den Schmelzpunkt 190°. Nun wurde das Dinitroacettoluid durch einviertelstündiges Kochen mit der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge verseift und das gebildete Dinitro-*p*-toluidin mit Wasser ausgefällt und die ausgeschiedenen Flocken aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert. Sie hatten einen Schmelzpunkt von 166°. Bemerkt sei, daß hier immer ein schwefelkohlenstoffunlöslicher Teil zurückbleibt, der unverseiftes Dinitro-*p*-acettoluid ist. Es dürfte dies daher rühren, daß die Verseifung zu einem Gleichgewichtszustande führt. In diesem so gewonnenen Dinitrotoluidin wurde nach Staedel[3] die Amidogruppe durch Wasserstoff ersetzt, indem in die alkoholische Suspension des genannten Dinitrotoluidins festes Nitrosylsulfat eingetragen wurde. Nachdem die Reaktionsmasse so lange erhitzt worden war, bis klare

[1] Beilstein, Handb. d. organ. Chemie, Bd. II, p. 93, 3. Aufl., 1896.

[2] Ann. Chem. Pharm. *158*, 217.

[3] Ann. Chem. Pharm. *217*, 187.

Lösung eingetreten war, wurde erkalten gelassen, Wasser hinzugefügt und das sich ausscheidende 1, 3, 5-Dinitrotoluol durch Umkristallisieren aus heißem Wasser gereinigt, bis es den konstanten Schmelzpunkt 80° besaß. In der Literatur ist der Schmelzpunkt etwas höher, 87 bis 92°, angegeben. Dies rührt daher, daß etwas unzersetztes Dinitrotoluidin mitkristallisiert, wodurch der Schmelzpunkt erhöht wird, wie wir dies an einzelnen Fraktionen auch beobachten konnten. Ein unreines Produkt vom Schmelzpunkte 92° konnte durch Umkristallisieren mit heißem Wasser zerlegt werden in einen sich aus Wasser ausscheidenden hellgelben Anteil vom konstanten Schmelzpunkt von 80°, reines Dinitrotoluol und einen in Wasser nur schwer löslichen orangefarbenen Rückstand, der den Schmelzpunkt 166° besaß, also unzersetztes Dinitrotoluidin war.

Mit diesem so gewonnenen Dinitrotoluol wurden die Gleichgewichtsverhältnisse desselben mit Naphthalin studiert.

Die Versuchsergebnisse sind die folgenden:

Tabelle 27.

**Lösungsgleichgewicht zwischen Dinitrotoluol (1, 3, 5-) und Naphthalin.**

*a)* **Zusatz von Naphthalin zu Dinitrotoluol.**

Menge Dinitrotoluol: 4·5 *g*.

| Zusatz von Naphthalin | Gewichtsprozente Dinitrotoluol | Molekülprozente Dinitrotoluol | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|
| 0·000 | 100·0 | 100·0 | 80·0 |
| 0·590 | 88·4 | 84·4 | 69·7 |
| 1·044 | 81·1 | 75·1 | 63·8 |
| 1·568 | 74·2 | 66·9 | 58·8 |
| 2·221 | 66·9 | 58·6 | 61·8 |
| 2·600 | 63·4 | 54·9 | 62·5 |
| 3·150 | 58·8 | 50·1 | 63·2 |
| 3·769 | 54·4 | 45·6 | 62·8 |
| 4·283 | 51·2 | 42·4 | 61·5 |
| 5·041 | 47·2 | 38·6 | 60·0 |
| 6·100 | 42·4 | 34·1 | 56·5 |
| 0·999 | 39·1 | 31·1 | 56·0 |
| 7·751 | 36·8 | 29·1 | 58·8 |
| 9·118 | 33·1 | 25·8 | 61·7 |

*b)* **Zusatz von Dinitrotoluol zu Naphthalin.**

Menge Naphthalin: 6·000 *g*.

| Zusatz von Dinitrotoluol | Gewichtsprozente Dinitrotoluol | Molekülprozente Dinitrotoluol | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|
| 0·000 | 0·0 | 0·0 | 80·3 |
| 0·157 | 4·0 | 2·8 | 79·0 |
| 0·687 | 11·6 | 8·4 | 76·5 |
| 1·222 | 18·1 | 13·5 | 73·0 |
| 1·919 | 25·3 | 19·2 | 68·5 |
| 2·211 | 28·0 | 21·5 | 66·5 |

Wie aus der in Fig. 15 mitgeteilten Schmelzlinie zu ersehen ist, liefert das 1, 3, 5-Dinitrotoluol mit Naphthalin in äquimolekularem Verhältnis eine Verbindung vom Schmelzpunkt 63·2°.

## 10. Lösungsgleichgewichte zwischen Anilin und den verschiedenen Dinitrotoluolen.

Die gleichen im vorigen Abschnitt beschriebenen vier Dinitrotoluole wurden bezüglich ihrer Gleichgewichtsverhältnisse Anilin gegenüber untersucht. Über die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Anilin und dem 1, 2, 4-Dinitrotoluol hat der eine von uns in der ersten Mitteilung bereits berichtet und war zum Resultat gekommen, daß dieses Dinitrotoluol mit Anilin keine Verbindung liefert.

Die Lösungsgleichgewichte zwischen den übrigen drei untersuchten Dinitrotoluolen und Anilin geben nachstehende Tabellen (28, 29, 30) wieder.

## Tabelle 28.

### Lösungsgleichgewicht zwischen Dinitrotoluol (1, 2, 6-) und Anilin.

*a)* **Zusatz von Anilin zu Dinitrotoluol.**

Menge Dinitrotoluol: 8·000 *g*.

| Zusatz von Anilin | Gewichtsprozente Dinitrotoluol | Molekülprozente Dinitrotoluol | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|
| 0·000 | 100·0 | 100 0 | 62·0 |
| 1·699 | 82·5 | 70·7 | 41·8 |
| 2·809 | 74·1 | 59·4 | 35·5 |
| 3·907 | 67·2 | 51·2 | 29·5 |
| 5·090 | 61·2 | 44·6 | 25·0 |
| 6·168 | 56·6 | 39·9 | 21·0 |
| 7·205 | 52·6 | 36·2 | 18·0 |

*b)* **Zusatz von Dinitrotoluol zu Anilin.**

Menge Anilin: 7·24 *g*.

| Zusatz von Dinitrotoluol | Gewichtsprozente Dinitrotoluol | Molekülprozente Dinitrotoluol | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|
| 0·000 | 0·0 | 0·0 | — 5·5 |
| 0·563 | 7·2 | 3·8 | — 8·0 |
| 1·113 | 13·3 | 7·3 | — 10·5 |
| 1·790 | 19·8 | 11·2 | — 13·0 |
| 2·883 | 28·5 | 16·9 | — 5·5 |
| 3·783 | 34·4 | 21·1 | + 0·5 |
| 4·503 | 38·3 | 24·1 | 5·5 |
| 5·446 | 42·9 | 27·7 | 9·0 |
| 6·693 | 48·0 | 32·0 | 14 0 |

## Tabelle 29.

### Lösungsgleichgewicht zwischen Dinitrotoluol (1, 3, 5-) und Anilin.

**a) Zusatz von Anilin zu Dinitrotoluol.**

Menge Dinitrotoluol: 6·000 *g*.

| Zusatz von Anilin | Gewichtsprozente Dinitrotoluol | Molekülprozente Dinitrotoluol | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|
| 0·000 | 100·0 | 100·0 | 80·0 |
| 1·486 | 80·3 | 67·6 | 56·0 |
| 1·929 | 75·7 | 61·4 | 51·0 |
| 2·604 | 69·7 | 54·0 | 44·5 |
| 3·023 | 66·5 | 50·4 | 44·5 |
| 3·737 | 61·6 | 45·1 | 43·5 |
| 4·437 | 57·5 | 40·9 | 41·5 |
| 5·331 | 52·8 | 36·4 | 38·5 |
| 6·156 | 49·4 | 33·3 | 36·5 |
| 7·222 | 45·4 | 29·8 | 33·5 |
| 7·992 | 43·0 | 27·8 | 31·5 |
| 9·416 | 39·0 | 24·6 | 28·0 |

**b) Zusatz von Dinitrotoluol zu Anilin.**

Menge Anilin: 5·087 *g*.

| Zusatz von Dinitrotoluol | Gewichtsprozente Dinitrotoluol | Molekülprozente Dinitrotoluol | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|
| 0·000 | 0·0 | 0·0 | — 6·5 |
| 0·134 | 2·6 | 1·3 | — 7·3 |
| 0·272 | 5·1 | 2·7 | — 8·2 |
| 0·460 | 8·3 | 4·4 | — 9·2 |
| 0·812 | 11·8 | 7·0 | + 2·0 |
| 1·070 | 17·4 | 9·7 | + 8·0 |
| 1·387 | 21·4 | 12·2 | 13·0 |
| 1·584 | 23·8 | 13·8 | 17·5 |

## Tabelle 30.

**Lösungsgleichgewicht zwischen Dinitrotoluol (1, 3, 4-) und Anilin.**

***a) Zusatz von Anilin zu Dinitrotoluol.***

Menge Dinitrotoluol: 6·000 *g*.

| Zusatz von Anilin | Gewichtsprozente Dinitrotoluol | Molekülprozente Dinitrotoluol | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|
| 0·000 | 100·0 | 100·0 | 59·0 |
| 0·325 | 94·0 | 90·0 | 53·5 |
| 0·695 | 89·6 | 81·5 | 47·0 |
| 1·458 | 80·5 | 67·8 | 36·5 |
| 2·005 | 74·9 | 60·5 | 30·5 |
| 2·563 | 70·1 | 54·5 | 26·0 |
| 3·341 | 64·2 | 47·8 | 19·0 |
| 4·170 | 59·6 | 41·8 | 12·5 |
| 5·274 | 53·2 | 36·8 | 6·0 |
| 6·224 | 49·1 | 33·0 | 0·0 |

***b) Zusatz von Dinitrotoluol zu Anilin.***

Menge Anilin: 5·380 *g*.

| Zusatz von Dinitrotoluol | Gewichtsprozente Dinitrotoluol | Molekülprozente Dinitrotoluol | Galvanometerausschlag | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|---|
| 0·000 | 0·0 | 0·0 | — 17·6 | — 6·3 |
| 0·395 | 6·8 | 3·6 | — 20·5 | — 7·3 |
| 1·040 | 16 2 | 9·0 | — 24·0 | — 9·0 |
| 1·690 | 23·9 | 13·8 | — 31·5 | — 11·5 |
| 2·443 | 31·2 | 19·2 | — 37·5 | — 14 0 |
| 3·519 | 39·6 | 25·1 | — 29 0 | — 11·0 |
| 4·628 | 46·3 | 30·5 | — 9·5 | — 3·5 |

Die in Fig. 16 mitgeteilten Schmelzkurven zeigen, daß von allen hier untersuchten Dinitrotoluolen nur die 1, 3, 5-Ver-

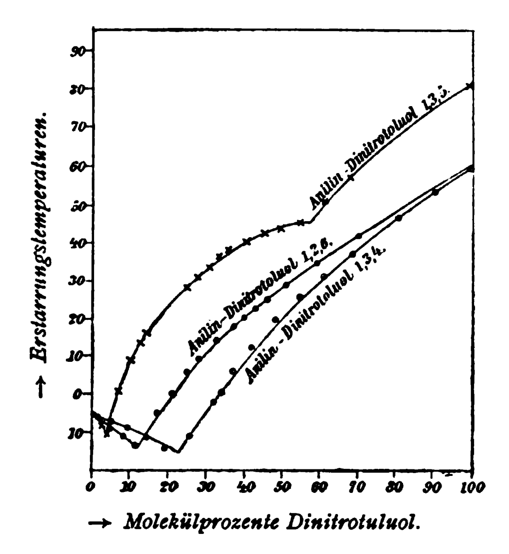



Fig. 16.

Lösungsgleichgewicht zwischen verschiedenen isomeren Dinitrotoluolen und Anilin.

bindung mit Anilin eine Verbindung liefert, und zwar im äquimolekularen Verhältnis vom Schmelzpunkt 44·5°.

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Klasse erscheinen vom Jahre 1888 (Band XCVII) an in folgenden vier gesonderten **Abteilungen,** welche auch einzeln bezogen werden können:

Abteilung I. Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Kristallographie, Botanik, Physiologie der Pflanzen, Zoologie, Paläontologie, Geologie, Physischen Geographie, Erdbeben und Reisen.

Abteilung II a. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Astronomie, Physik, Meteorologie und Mechanik.

Abteilung II b. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

Abteilung III. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Tiere sowie aus jenem der theoretischen Medizin.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichnisse ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung Alfred Hölder, k. u. k. Hof- und Universitätsbuchhändler (Wien, I., Rothenthurmstraße 13), zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden auch in besonderen Heften unter dem Titel: »Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften« herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 10 K oder 10 Mark.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Originalauszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird, wie bisher, acht Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 3 K oder 3 Mark.

